(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 32 472 T2** 2004.10.28

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 767 809 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 472.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/08382**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 926 169.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/00745**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **11.01.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.04.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 77/00**

(30) Unionspriorität:
268335 **30.06.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
OXMAN, D., Joel, Saint Paul, US; KONINGS, S., Mark, Saint Paul, US; TIERS, V., George, Saint Paul, US; VOGEL, M., Kim, Saint Paul, US; VOGEL, E., Dennis, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **DIE HÄRTUNG ANZEIGENDE FORM- UND BESCHICHTUNGSMASSE**

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).

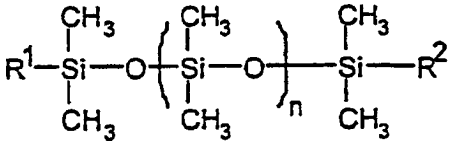
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Härtung anzeigende Massen, welche zur Herstellung von Versiegelungsmitteln, Dichtungsmitteln, Klebstoffen, Einbettmaterialien, Beschichtungen (z. B. Trennlagen) und Formmassen geeignet sind. Diese Erfindung betrifft ferner die Härtung anzeigende Polysiloxanmassen, welche zur Herstellung von Zahnabdrücken, otologischen Abdrücken und medizinischen und Zahnimplantaten geeignet sind. Diese Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen und Verfahren zur visuellen Anzeige eines Härtungspunktes einer durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzung (z. B. einer Siliconzusammensetzung) durch eine Farbänderung.

[0002] Viele Materialien unterliegen infolge einer „Härtungsreaktion" einer Zustandsänderung. Eine flüssige Harzzusammensetzung kann infolge einer Härtungsreaktion z. B. in ein festes oder elastomeres Material umgewandelt werden. Die Härtungsreaktion kann auf mehreren verschiedenen Wegen initiiert werden, die z. B. einschließen, daß die ungehärtete Probe erwärmt wird, daß zwei oder mehrere reaktionsfähige Komponenten zusammengemischt werden oder daß das ungehärtete Material einer Quelle aktivierender Strahlung oder Elektronenstrahlenergie ausgesetzt wird. In Abhängigkeit vom verwendeten Härtungsverfahren kann die Umwandlungszeit zwischen den Zuständen variieren. Bei einigen Materialien kann die Zustandsänderung durch einfaches Abtasten des Materials und Beobachtung einer Viskositätsänderung wahrgenommen werden. Diese Methode ist jedoch in vielen Fällen anfällig für Fehler und Fehlinterpretationen. Außerdem kann das manuelle Abtasten die Probe beschädigen und es kann geringe aber wichtige Veränderungen im Härtungsgrad nicht anzeigen. Andere Methoden zur Beobachtung der Zustandsänderung eines Materials schließen die Überwachung der rheologischen Eigenschaften des Materials oder die analytische Überwachung des Materials (z. B. unter Verwendung eines Instrumentes, wie einer NMR-Sonde zur direkten Beobachtung einer Veränderung bei den funktionellen Gruppen des Materials) ein. Leider sind diese direkten Verfahren für die routinemäßige Überwachung einer Härtungsreaktion oft nicht anwendbar oder können die überwachte Probe beschädigen oder zerstören.

[0003] Ein Beispiel für ein Material, das einer Härtungsreaktion unterliegt, ist ein Siliconmaterial. „Silicone" sind synthetische polymere Materialien, die einen außergewöhnlich breiten Bereich von physikalischen Eigenschaften aufweisen. Sie können niedrig- oder hochviskose Flüssigkeiten, feste Harze oder vulkanisierbare Gummis sein. Sie zeigen eine ungewöhnliche Kombination von organisch- und anorganisch-chemischen Eigenschaften, die auf ihre einzigartige Molekülstruktur aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen zurückzuführen ist. Ein typisches Polysiloxanpolymer ist nachstehend mit der Formel F1 veranschaulicht.



(F1)

[0004] Diese Siliconpolymere können durch ein Gleichgewichtsverfahren aus anderen Siloxanen hergestellt werden und die Viskosität liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,01 Pa·s bis 2500 Pa·s. Siliconpolymere können mit anderen Chemikalien und Füllstoffen zu einer enormen Vielfalt von Produkten gemischt werden, die sich in einer Vielzahl von Anwendungen verwenden lassen.

[0005] Eine spezielle Klasse von Siliconen sind vulkanisierende Silicone, deren allgemeines Merkmal die Ausbildung eines „vernetzten" Elastomers aus Polymeren mit relativ niedrigem Molekulargewicht durch eine chemischen Reaktion, die diese Vernetzungsstellen erzeugt und gleichzeitig die Kettenlänge effektiv vergrößert, ist. Vulkanisierende Silicone (z. B. Additionshärtungssilicone) finden in der Industrie viele Anwendungsmöglichkeiten, die die Verwendung als Versiegelungsmittel, Dichtungsmittel, Klebstoffe, Beschichtungen, Einbettmaterialien, Trennlagen, Materialien für otologische Abdrücke, Formmassen, Zahnabdruckmassen und medizinische und Zahnimplantate einschließen. Ein wesentlicher Bestandteil eines Vulkanisierenden Silicons ist eine vernetzende Komponente (nachstehend als Vernetzer bezeichnet), die mit der „funktionellen Gruppe" oder den Gruppen (z. B. R^1 und R^2 von **Fig.** F1) der Polymerketten unter deren gleichzeitiger Verlängerung und seitlicher Verbindung reagiert, wodurch das für ein Siliconelastomer charakteristische Netzwerk hergestellt wird. Für gewöhnlich ist ein Katalysator eingeschlossen, um die Reaktion des Vernetzers mit den funktionellen Gruppen des Polymers zu fördern.

[0006] Es gibt viele Typen von Vulkanisierenden Siliconen und ebenso viele Typen von vernetzenden Komponenten und Katalysatoren. Zwei solche Systeme schließen (i) kondensationsgehärtete Silicone und (ii) additionsgehärtete, z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete, Silicone ein. Kondensationsgehärtete Silicone setzen,

was typisch und in manchen Fällen nachteilig ist, Wasser (oder Alkohol) als Nebenprodukt der Vernetzungsreaktion frei. Die Vernetzungsreaktion wird bei diesen Systemen typischerweise eingeleitet, indem das Siliconpolymer, der Vernetzer und der Katalysator vereinigt werden. Eine Vielzahl von Katalysatoren, wie Amine und Carbonsäuresalze des Zinns, initiiert und beschleunigt eine Kondensationshärtung. Bei niedrigen Temperaturen brauchen die kondensationsgehärteten Silicone typischerweise lange Zeit, um vollständig zu härten (Stunden oder sogar Tage). Höhere Katalysatorkonzentrationen und/oder höhere Temperaturen können die Härtungszeit verkürzen.

[0007] Additionsgehärtete Silicone (z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete Silicone) gelten im allgemeinen als höherqualitativ und sind maßgenauer als kondensationsgehärtete Silicone. Anders als die kondensationsgehärteten Silicone produzieren additionsgehärtete Silicone, z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete Silicone, bei der Härtung keine nachteiligen Nebenprodukte. Solche Silicone unterscheiden sich von kondensationsgehärteten Siliconen dadurch, daß die durch Hydrosilylierung gehärtete Zusammensetzung typischerweise:

(1) ein Polymer, welches zwei oder mehr vinylfunktionelle Gruppen enthält;
(2) eine „Hydrosilan"-Vernetzerkomponente, die zwei oder mehr SiH-Bindungen enthält; und
(3) einen Edelmetallkatalysator, wie einen Platinkatalysator,

enthält. Ein besonders bevorzugtes additionsgehärtetes Silicon wird durch Umsetzung (1) eines mehrfach-vinylhaltigen Organopolysiloxans mit (2) einem Organopolysiloxan, das eine Mehrzahl von SiH-Bindungen pro Molekül enthält (nachstehend als „Organohydropolysiloxan" bezeichnet) hergestellt. Diese Umsetzung wird typischerweise durch die Gegenwart (3) eines Platinkatalysators vom Karstedt-Typ unterstützt. Platinkatalysatoren vom Karstedt-Typ sind in den US-Patenten Nr. 3,715,334, 3,775,452 und 3,814,730, welche hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben.

[0008] Werden Vulkanisierende Silicone als Modelliermassen (z. B. Zahnabdruckmassen) verwendet, ist es üblich, dem Anwender die Masse in Form von zwei getrennten Gemischen bereitzustellen (d. h. der Hydrosilylierungskatalysator wird vom Hydrosilanvernetzer getrennt gelagert). Ist der Anwender bereit, einen Abdruck oder ein Modell anzufertigen, werden die zwei Teile zusammengemischt, das Silicon wird auf die Oberfläche oder den zu modellierenden Gegenstand aufgebracht und dann wartet der Anwender, bis das Silicon vollständig härtet. Das gehärtete Silicon wird dann von der Oberfläche oder dem Gegenstand entfernt und behält einen Negativabdruck dieser Oberfläche zurück. Ein Positivmodell kann dann hergestellt werden, indem der Abdruckhohlraum mit einem Material, wie Wachs oder Gips, gefüllt wird. In vielen Fällen kann die Herstellung des Positivmodells nicht sofort erfolgen. Deshalb ist es auch wichtig, daß der Abdruck seine Maßgenauigkeit über lange Zeit (oft Wochen oder Monate) behält.

[0009] Die Härtungsreaktion eines vulkanisierenden Silicons wird im allgemeinen eingeleitet, indem der Katalysator, der Vernetzer und das Polymer zusammengemischt werden. Durch Variieren der Katalysator- und Vernetzermenge kann die Härtungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Die Härtungsgeschwindigkeit kann ferner durch Einarbeitung bekannter Inhibitoren und/oder Verzögerungsmittel eingestellt werden. Ein solcher Inhibitor ist 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan. Diese Verzögerungsmittel funktionieren oft, indem sie in Konkurrenz zum Katalysator reagieren und dadurch die Vernetzungsreaktion verlangsamen. Mit der Verlangsamung der Reaktion wird im allgemeinen sowohl die Verarbeitungszeit als auch die Härtezeit (die wie nachstehend definiert ist) beeinflußt.

[0010] Mit Beginn der Härtung des Materials steigt seine Viskosität. Schließlich „geliert" das Gemisch und wird irreversibel in ein vernetztes Polymer oder ein „Elastomer" umgewandelt. Am Gelierungspunkt fließt oder paßt sich das Material nicht mehr leicht an neue Formen an. Deshalb legt bei Anwendungen, wie dem Nehmen eines Zahnabdruckes, diese Zeitspanne die Größe der „Verarbeitungszeit" spanne fest.

[0011] Ist die Reaktion abgeschlossen (oder so gut wie abgeschlossen) wird das Material als gehärtet bezeichnet. Diese „Härtezeit" ist ebenso ein wichtiger Parameter für eine Siliconabdruckmasse, wie es entscheidend ist, daß das Material mit der Oberfläche, die es nachbilden soll, in Kontakt bleibt, bis es vollständig gehärtet ist. Bei Zahnabdrücken ist eine relativ kurze Härtezeit (z. B. weniger als 10 min) erwünscht. Eine vorzeitige Entfernung von der Oberfläche, die nachgebildet wird, kann zu einem verzogenen Abdruck führen, welcher außerhalb des Mundes in der verzogenen Stellung weiter vernetzt. Leider bleibt diese Situation vom Zahnarzt anfangs oft unbemerkt und wird erst entdeckt, nachdem ein teures, aber wertloses Zahngerät angefertigt wurde. Der Zahnarzt und der Patient müssen dann nochmals den gesamten, ziemlich langen Vorgang der Abdruckherstellung und Gerätanfertigung durchlaufen. Dies ist eine sehr teure Angelegenheit und Unannehmlichkeit.

[0012] Bei Anwendungen, die eine detaillierte Wiedergabe erfordern, wie Zahnabdruckmassen, sind die Parameter Härtezeit und Verarbeitungszeit sehr wichtig und müssen sorgfältig kontrolliert werden. Wie vorstehend erwähnt, bemißt die Verarbeitungszeit die Zeitspanne, innerhalb welcher die reagierende Siliconmasse flüssig genug bleibt, um zu fließen und die Form zu ändern. Nachdem die Reaktion den „Gelierungspunkt" erreicht hat, ändern sich die Eigenschaften des Materials drastisch und es widersteht einer weiteren Flüssigkeitsströmung. Es ist wünschenswert, eine Verarbeitungszeit zu haben, die ausreicht, daß der Zahnarzt ohne weiteres und vor der Gelierung (1) die Materialien mischen und (2) sie im Mund plazieren kann.

[0013] Ein Hauptfaktor, welcher (außer der vorstehend erwähnten Verwendung eines Inhibitors oder Verzögerungsmittels) sowohl die Verarbeitungszeit als auch die Härtezeit beeinflußt, ist die Katalysator „aktivität". Leider sind Platinkatalysatoren des Karstedt-Typs etwas abbauempfindlich und deshalb von schwankender Aktivität. Auch wenn der genaue Mechanismus derzeit unbekannt ist, kann dieser Abbau bei hohen Temperaturen (wie sie in einem heißen Lagerhaus oder in einem Lastwagenanhänger herrschen können) gefördert werden. Es wird angenommen, daß die Katalysatorzusammensetzung sich mit der Zeit zersetzt und die Härtezeit der gemischten Zusammensetzung immer länger wird. Wie vorstehend erwähnt, können sich schon geringe Änderungen in der Härtezeit nachteilig auf die Genauigkeit eines Abdruckes auswirken, wenn der Anwender das Material vor seiner vollständigen Aushärtung entfernt. Eine solche zu frühe Entfernung wird wahrscheinlicher, wenn die Katalysatoraktivität bei der Lagerung unerwartet abnimmt. Ein weiterer Hauptfaktor, welcher sowohl die Verarbeitungszeit als auch die Härtezeit beeinflußt, ist das Verhältnis von Katalysator zu Vernetzer. Dieses Verhältnis kann (absichtlich oder versehentlich) eingestellt werden, indem die Mengen der jeweiligen Paste in dem Gemisch variiert werden.

[0014] Es wurden verschiedene Wege versucht, um eine Anzeige das Härtungsgrades eines Materials bereitzustellen. Die US-Patente Nr. 5,047,444; 5,118,559 und 5,182,316 beschreiben z. B. härtbare Zusammensetzungen, deren Härtungsgrad durch Detektion eines UV-Fluorophors, welches während des Härtungsvorganges erzeugt wird, überwacht wird. Diese Zusammensetzungen erfordern die Verwendung sowohl einer UV-Strahlungsquelle als auch eines UV-Fluoreszenzdetektors, um den Härtungsgrad effektiv zu überwachen, da er mit bloßem Auge nicht sichtbar ist. US-Patent Nr. 3,509,081 beschreibt die Verwendung eines Farbstoffes in einer Kondensationssiliconzusammensetzung, der bei dem gewünschten Härungsgrad eine sichtbare Farbänderung zeigt. Dieses System ist offenbar eingeschränkt und unberechenbar, da laut Aussage der Erfinder „angenommen wird, daß kein technischer Zusammenhang zwischen der gewünschten Härtung und der schließlichen Farbänderung besteht". Außerdem sind Kondensationssilicone, wie vorstehend erwähnt, durch ihre Formunbeständigkeit eingeschränkt. Die europäische Patentanmeldung Nr. 0 492 830 A2 beschreibt ein Verfahren zum Anzeigen eines Härtungspunktes durch Farbänderung für UV-strahlungshärtende Zusammensetzungen. Die Zusammensetzungen dieser Erfindung umfassen radikalisch härtbare Materialien, UV-aktivierte radikalische Initiatoren und einen Farbstoff, der die Farbe ändert, wenn er in Anwesenheit von radikalerzeugenden Photoinitiatoren ultravioletter Strahlung ausgesetzt wird. Bevorzugte Farbstoffe dieser Erfindung schließen Anthrachinon- und Bisazofarbstoffe ein. US-Patent Nr. 4,788,240 offenbart Zusammensetzungen, die ein Polyorganosiloxan mit zwei oder mehr Alkenylresten, ein Polyorganohydrogensiloxan, einen Platin- oder Platinverbindungs-Katalysator und einen Anthrachinon- oder Azofarbstoff umfassen. Die Zusammensetzungen werden als geeignet für Form- und Zahnabdruckmassen beschrieben. Die in diesem Patent als Beispiele angegebenen Materialien erfordern lange Härtezeiten, welche für viele zahnärztliche Verfahren unerwünscht sind.

[0015] Diese Erfindung betrifft Zusammensetzungen und Verfahren zur visuellen Anzeige eines Härtungspunktes einer durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzung (z. B. einer Siliconzusammensetzung) durch eine Farbänderung.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt neuartige durch Hydrosilylierung härtbare Zusammensetzungen, deren Härtung visuell überwacht werden kann, bereit, umfassend: (1) eine mehrfach-ethylenische Verbindung, (2) eine Verbindung, die eine Mehrzahl von Gruppen mit siliciumgebundenem Wasserstoff enthält, (3) ein Metall oder einen Metallkomplex, der die Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann, und (4) eine oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffverbindungen, die Licht im sichtbaren Spektrum (d. h. 400–800 nm) absorbieren oder emittieren und in Anwesenheit einer Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung zeigen.

[0017] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Zusammensetzungen (z. B. Siliconzusammensetzungen), welche zur Herstellung von Versiegelungsmitteln, Dichtungsmitteln, Klebstoffen, Beschichtungen, Abdruckmassen, Formmassen, lithographischen Platten, Trennlagen, Einbettmassen und rückstrahlenden Folien geeignet sind. Die Siliconzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, deren Här-

tung visuell überwacht werden kann, umfassen: (a) ein härtbares Siliconpolymer, z. B. ein vinylhaltiges Organopolysiloxan, (b) einen Vernetzer, z. B. ein Organopolysiloxan, das eine Mehrzahl von SiH-Bindungen enthält, (c) einen Katalysator, wie einen Hydrosilylierungskatalysator, der Platin oder ein Edelmetall enthält, und (d) einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, die in Anwesenheit einer Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung zeigen. Derzeit bevorzugte gegebenenfalls vorhandene Bestandteile der Siliconzusammensetzung schließen Füllstoffe (z. B. pulverisierte Metalle, Siliciumdioxid, Quarz, Calciumcarbonat oder Metalloxide), geeignete Polymerisationsinitiatoren und -inhibitoren, Pigmente, Stabilisatoren, grenzflächenaktive Mittel, Modifikatoren, Anzeigehilfsstoffe und copolymerisierbare und nichtcopolymerisierbare Colösungmittel und dergleichen ein. Bevorzugte Zahnabdruck „kitte" der vorliegenden Erfindung umfassen zwischen etwa 20 und 90 Gew.-% Füllstoff, stärker bevorzugt zwischen etwa 40 und 80 Gew.-% Füllstoff und am meisten bevorzugt zwischen etwa 60 und 80 Gew.-% Füllstoff. Bevorzugte Zahnabdruck „waschflüssigkeiten" (oder spritzbare „Einphasen"materialien) umfassen zwischen etwa 10 und 70 Gew.-% Füllstoff, stärker bevorzugt zwischen etwa 20 und 60 Gew.-% Füllstoff und am meisten bevorzugt zwischen etwa 30 und 60 Gew.-% Füllstoff.

[0018] Die härtbaren Siliconzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden, indem das vinylhaltige Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan, der Platinkatalysator und der die Härtung anzeigende Farbstoff oder die Farbstoffe vereinigt (z. B. zusammengemischt) werden. In einer Ausführungsform können die Komponenten vor der Verwendung zu bevorzugt zwei Teilen vorgemischt werden. Teil „A" kann z. B. das vinylhaltige Organopolysiloxan, den Platinkatalysator und den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten, während Teil „B" das Organohydropolysiloxan und gegebenenfalls vinylhaltiges Organopolysiloxan enthalten kann. In einer anderen Ausführungsform kann der die Härtung anzeigende Farbstoff in Teil „B" und nicht in Teil „A" oder in beide Teile „A" und „B" eingearbeitet werden. In einer anderen Ausführungsform können die Komponenten in einem Teil bereitgestellt werden und ferner einen Bestandteil (z. B. einen Katalysatorinhibitor) enthalten, welcher die Härtungsreaktion hemmt. Hydrosilylierungsinhibitoren sind auf dem Fachgebiet bekannt und schließen solche Verbindungen, wie Acetylenalkohole, bestimmte polyolefinische Siloxane, Pyridin, Acrylnitril, organische Phosphine und Phosphite, ungesättigte Amide und Alkylmaleate, ein. Eine Acetylenalkoholverbindung kann z. B. bestimmte Platinkatalysatoren hemmen und verhindern, daß die Härtung bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Bei Erwärmung beginnt die Zusammensetzung zu härten. Die Menge an Katalysatorinhibitor kann in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators und der für die Zusammensetzung gewünschten Lagerfähigkeit bis zur etwa 10fachen Menge des Katalysators oder mehr variieren. In einer anderen Ausführungsform kann eine einteilige Zusammensetzung verwendet werden, die einen die Härtung anzeigenden Farbstoff, ein vinylhaltiges Organopolysiloxan, ein Organohydropolysiloxan und einen Platinkatalysator enthält, wie in den US-Patenten Nr. 4,530,879, 4,510,094, 4,916,169 und 5,145,886 und 6,046,250 und EP-A-0 561 893 offenbart. Solche einteiligen Zusammensetzungen sind bei Raumtemperatur stabil und härten, wenn der Katalysator sichtbarer Strahlung ausgesetzt wird.

[0019] Ein „die Härtung anzeigender Farbstoff" wird der härtbaren Zusammensetzung zugegeben, um eine visuelle Anzeige des Grades der Hydrosilylierungsreaktion (z. B. des Grades der Vernetzungsreaktion) bereitzustellen. Der die Härtung anzeigende Farbstoff zeigt in Anwesenheit einer Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung und ist in einer härtbaren Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß er, bevor die Härtungsreaktion ausgeführt wird, eine erste Farbe aufweist und eine zweite Farbe, nachdem die Härtungsreaktion bis zum Anzeigepunkt ausgeführt wurde. Die erste Farbe und die zweite Farbe sind ausreichend unterschiedlich (oder weisen eine ausreichend unterschiedliche Intensität auf) und können in der Zusammensetzung ohne weiteres mit bloßem Auge oder gegebenenfalls mit einem geeigneten Instrument, wie einem Spektralphotometer, einem Farbmeßgerät oder einem Fluoreszenzmesser wahrgenommen werden. Der Begriff „Farbe" soll hier eine sichtbare Fluoreszenz einschließen, wenn die Untersuchung unter Verwendung von Licht einer kürzeren Wellenlänge, einschließlich „Schwarzlicht", erfolgt.

[0020] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer Vielzahl von Anwendungen, bei denen die visuelle Erkennung verschiedener Härtungsstufen (wie Verarbeitungszeit oder Härtezeit) dem Endanwender einen Nutzen bringt, Verwendung finden. Dieses Merkmal ist besonders in Verwendungen, wie dem Nehmen eines Zahnabdruckes, nützlich, wo die Festlegung des Zeitpunktes der Härtung die Qualität des Abdruckes beeinflussen kann. Wenn der Zahnarzt die Abdruckmasse z. B. aus dem Mund entfernt, bevor sie vollständig gehärtet ist, wird sich der Abdruck wahrscheinlich verziehen, wenn er weiter aushärtet. Ebenso wird die Masse, wenn der Zahnarzt z. B. nach dem Mischen der Abdruckmasse zu lange zögert, beim Anlegen der Masse an den Zahn nicht leicht an den Zahn herauffließen und deshalb keinen genauen Abdruck von ihm nehmen. Jede dieser Situationen oder beide können vermieden werden, indem die visuellen Härtungsanzeigen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0021] In einer anderen Ausführungsform können diese Zusammensetzungen dazu verwendet werden, Klebstoffe, Dichtungsmaterialien, Dichtungen, Versiegelungsmittel, Beschichtungen, Einbettmaterialien oder beliebige andere Anwendungen, bei denen ein Material, das die Härtung anzeigt, gefordert wird, verwendet werden. Bevorzugte Anwendungsgebiete dieser Erfindung schließen die, bei welchen Trenn- oder energiearme Eigenschaften einer Oberfläche gefordert werden, ein, wie Abdruckmassen, Modelliermassen oder Trennbeschichtungen zur Verwendung mit Haftklebstoffen.

Definitionen

[0022] Der hier verwendete Begriff „vernetztes Polymer" bezieht sich auf Polymere, die mit der funktionellen Gruppe oder den Gruppen der Polymerketten (z. B. R^1 und R^2 von **Fig.** F1) unter deren gleichzeitiger Verlängerung und seitlicher Verbindung reagieren, wodurch z. B. das für ein Siliconelastomer charakteristische Netzwerk hergestellt wird. Im Gegensatz zu einem thermoplastischen Polymer (d. h. einem Polymer, daß bei Erwärmung erweicht und fließt) ist ein vernetztes Polymer nach der Vernetzung typischerweise unfähig, noch zu fließen.

[0023] Der hier verwendete Begriff „Silicon" bezieht sich auf ein Polymer, das zum größten Teil alternierende Silicium- und Sauerstoffatome (d. h. die chemische Struktur eines Polysiloxans) aufweist und ausreichend funktionelle Seitengruppen aufweist, um in Anwesenheit einer Vernetzerverbindung und einer Katalysatorverbindung einer Härtungsreaktion zu unterliegen.

[0024] Der hier verwendete Begriff „vulkanisierend" bezieht sich auf Silicone, deren gemeinsames Merkmal die Ausbildung eines vernetzten Elastomers aus linearen oder verzweigten Polymeren mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht durch eine chemische Reaktion, die bei Raumtemperatur gleichzeitig diese Vernetzungsstellen erzeugt und die Kettenlänge effektiv vergrößert, ist. „Bei Raumtemperatur vulkanisierend" („RTV") bedeutet, daß die Härtungsreaktion bei Temperaturen von oder um 25°C ablaufen kann. Die durchschnittliche Temperatur in der Mundhöhle liegt z. B. bei etwa 32°C, also nahe Raumtemperatur. Bestimmte „hoch" temperaturgehärtete Materialien sind so beschaffen, daß sie nur bei relativ hohen Temperaturen (z. B. > 50°C oder > 100°C) härten und bei Raumtemperatur für längere Zeiträume stabil sind (d. h. die Härtungsreaktion verzögert ist).

[0025] Der Begriff „Verbindung" bezeichnet einen chemischen Stoff, der eine besondere molekulare Identität aufweist, oder aus einem Gemisch solcher Stoffe besteht, z. B. ein polymerer Stoff.

[0026] Der Begriff „Hydrosilylierung" steht für die Addition einer Organosiliciumhydridverbindung an eine Verbindung, die eine aliphatische Mehrfachbindung enthält (z. B. olefinisch oder acetylenisch ungesättigt ist), bevorzugt eine Vinylgruppe, $-CH=CH_2$.

[0027] Der hier verwendete Begriff „Verarbeitungszeit" bezieht sich auf die Zeit zwischen der Initiierung der Härtungsreaktion (z. B. wenn das vinylhaltige Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan und der Platinkatalysator gemischt werden) und dem Zeitpunkt, an dem die Härtungsreaktion soweit fortgeschritten ist, daß eine weitere physikalische Bearbeitung des Systems, z. B. seine Umformung für seinen beabsichtigten Verwendungszweck, nicht mehr möglich ist. Ist die Reaktion bis zu diesem späteren Punkt fortgeschritten, spricht man davon, daß das Material seinen „Gelierungspunkt" erreicht hat. Die Verarbeitungszeit stellt bevorzugt genügend Zeit bereit, um die Zusammensetzung zu mischen und in ihre gewünschte Form zu bringen. Für viele Zahnabdruckmassen und -anwendungen beträgt die Verarbeitungszeit unter Verwendungsbedingungen bevorzugt mehr als 30 s, stärker bevorzugt mehr als 1 min und am meisten bevorzugt mehr als 2 min.

[0028] Die hier verwendeten Begriffe „Härtungszeit" oder „Härtezeit" beziehen sich auf die Zeit, zu welcher Härtung soweit stattgefunden hat, daß die Eigenschaften, die das Material in seinem endgültigen gehärteten Zustand aufweist, im wesentlichen erhalten wurden. Für eine Siliconzahnabdruckmasse ist die Härtungszeit die Zeit, zu welcher die Masse von der Oberfläche, die nachgebildet wird, entfernt werden kann, ohne eine bleibende Deformation der Siliconmasse zu verursachen. Die Härtezeit kann annähernd bestimmt werden, indem z. B. das Drehmoment der reagierenden Zusammensetzung auf einem Schwingrheometer gemessen wird. Erreicht der Wert des Drehmomentes einen Maximalwert, wird davon ausgegangen, daß das Material vollständig gehärtet ist. Als eine andere Möglichkeit kann ein beliebiger Drehmomentwert, welcher kleiner als der typische Maximalwert ist (z. B. 90% des Maximalwertes), als praktische Näherung für die Härtungszeit verwendet werden. Im allgemeinen sind kürzere Härtezeiten gegenüber längeren Härtezeiten bevorzugt. Bei Zahnabdruckmassen liegt die Härtezeit bevorzugt bei einer Zeit von weniger als 10 min nach der Initiierung der Reaktion. Stärker bevorzugt ist die Härtezeit kürzer als 5 min plus die Verarbeitungszeit. Am meisten bevorzugt ist die

Härtezeit gerade noch länger als die gewünschte Verarbeitungszeit.

[0029] „Löslichkeit" bedeutet hier die Fähigkeit einer Substanz, eine Lösung zu bilden, d. h. entweder eine echte Lösung oder eine kolloide Lösung. Eine echte Lösung ist ein gleichmäßig disperses Gemisch eines oder mehrerer Stoffe (des gelösten Stoffes) in einem oder mehreren Stoffen (dem Lösungsmittel) auf molekularer oder ionischer Ebene. Eine kolloide Dispersion wird oft als Lösung bezeichnet. Da kolloide Teilchen größer als Moleküle sind, ist es strenggenommen falsch, solche Dispersionen als Lösungen zu bezeichnen, in der Literatur wird dieser Begriff jedoch vielfach verwendet, insbesondere wenn ein Gemisch nur leicht milchig ist. „Dispergierbarkeit" bedeutet hier die Fähigkeit eines Stoffes, eine Dispersion zu bilden, d. h. ein Zweiphasensystem, bei dem eine Phase aus feinverteilten Teilchen (oft im kolloiden Größenbereich) besteht, die vollständig in einer großen Menge eines Stoffes verteilt sind, wobei die Teilchen die disperse oder innere Phase sind und die große Menge eines Stoffes die durchgehende oder äußere Phase ist.

[0030] Die vorliegende Erfindung stellt neuartige durch Hydrosilylierung härtbare Zusammensetzungen, deren Härtung visuell überwacht werden kann, bereit, umfassend: (1) eine mehrfach-ethylenische Verbindung, (2) eine Verbindung, die eine Mehrzahl von Gruppen mit siliciumgebundenem Wasserstoff aufweist, (3) ein Metall oder einen Metallkomplex, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann, und (4) eine oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffverbindungen, die Licht im sichtbaren Spektrum (d. h. 400–800 nm) absorbieren oder emittieren und in Anwesenheit einer Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung (einschließlich einer Fluoreszensänderung) zeigen. Der die Härtung anzeigende Farbstoff stellt die Zusammensetzung mit einer vor der Härtung vorliegenden Anfangsfarbe (wobei diese Farbe gegebenenfalls mit einem farbigen die Härtung nicht anzeigenden Farbstoff oder Pigment gemischt sein kann) und einer anderen nach der Härtung vorliegenden Farbe bereit. Durch diese Farbänderung kann die Härtungsreaktion oder die Härtung der Zusammensetzung visuell überwacht werden. Diese Härtungsanzeige hilft dem Anwender z. B. zu vermeiden, die Verarbeitungszeit der Zusammensetzung zu überschreiten, oder die Zusammensetzung vorzeitig zu entfernen, bevor sie vollständig gehärtet ist.

[0031] Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann die härtbare Zusammensetzung eine mehrteilige Zusammensetzung sein, die gehärtet wird, indem die Vernetzer und Katalysatoren vereinigt werden, oder eine einteilige Zusammensetzung, die gehärtet wird, indem sie erwärmt und/oder aktinischer Strahlung oder Elektronenstrahlenergie ausgesetzt wird. Für zahnärztliche Anwendungen sind zweiteilige Additionshärtungszusammensetzungen des bei Raumtemperatur vulkanisierenden („RTV") Typs derzeit am meisten bevorzugt. Die Zusammensetzung enthält ein „härtbares Siliconpolymer", d. h. ein Polysiloxan mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen, z. B. Vinylgruppen, die es möglich machen, daß das Polymer zu einem höheren Molekulargewichtszustand polymerisiert oder gehärtet wird. Geeignete Siliconpolymere sind auf dem Fachgebiet bekannt und sind z. B. in „Silicones", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage 20, (1982), 922–962 beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Siliconzusammensetzung, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die in Gegenwart eines Katalysators mit einer SiH-Gruppe reagieren können;
eine Vernetzerverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalysator; und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, die bei 25°C innerhalb von etwa 10 min eine Farbänderung zeigen, wenn 500 µg des Farbstoffes, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilylierungskatalysatorlösung, die zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden. Das härtbare Siliconpolymer umfaßt bevorzugt Vinylgruppen. Das härtbare Siliconpolymer weist bevorzugt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zwischen 1000 und 450000, stärker bevorzugt zwischen 4000 und 150000, auf.

[0032] Ethylenische Verbindungen, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen jene Verbindungen ein, die in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators einer Vernetzungsreaktion mit einer Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff (auch als „SiH-Verbindung" oder „Vernetzer" bezeichnet) unterliegt. Die Vernetzungsreaktion wird typischerweise durch eine Katalysatorverbindung gefördert und kann durch die Temperatur beeinflußt werden (z. B. kann die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur mit einer etwas höheren Geschwindigkeit verlaufen oder kann, in einer anderen Ausführungsform, bei einer erhöhten Temperatur initiiert werden). Bevorzugte ethylenische Verbindungen schließen Monomere, Oligomere oder Polymere ein, die ethylenische „funktionelle" Seiten- oder Endgruppen (d. h. Gruppen, die wirken, indem sie mit der vorstehend erwähnten SiH-Verbindung in Gegenwart eines Katalysator reagieren), wie Vinyl-, Alkenyl- oder Cycloalkenylreste, umfassen. In einer anderen Ausführungsform kann sich die funktionelle Gruppe entlang der Polymerkette (d. h. entlang der Hauptkette) und nicht in einer seitlichen Stellung befinden. Von diesen

sind Vinylgruppen stärker bevorzugt und Vinylendgruppen sind am meisten bevorzugt. Es wird davon ausgegangen, daß das Hauptketten „netzwerk" oder die -„struktur" der gehärteten Zusammensetzung im allgemeinen sowohl die frühere ethylenische Verbindung als auch die Verbindung, die die SiH-Gruppe enthielt, umfaßt. Es wird davon ausgegangen, daß eine der beiden Verbindungen in größerem oder kleinerem Anteil verwendet werden kann oder ein höheres oder geringeres Anfangsmolekulargewicht aufweisen kann. Darüber hinaus könnte in diesen Verbindungen in Abhängigkeit von der Kombination aus ethylenischer Verbindung und SiH-Verbindung eine große Vielfalt von „Hauptketten" verwendet werden und dadurch eine große Vielfalt von gehärteten Zusammensetzungen mit einem Bereich von physikalischen Eigenschaften erzielt werden.

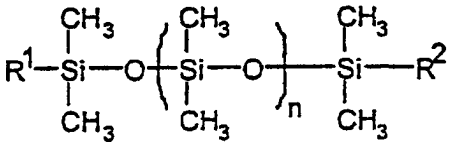
[0033] Aliphatisch ungesättigte Verbindungen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind olefinisch oder acetylenisch ungesättigt. Diese Verbindungen sind auf dem Fachgebiet der Hydrosilylierung bekannt und z. B. in den US-Patenten Nr. 3,159,662 (Ashby), 3,220,972 (Lamoreaux) und 3,410,886 (Joy) offenbart. In Fällen, in denen diese ungesättigten Verbindungen andere Elemente als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, sind diese Elemente bevorzugt entweder Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, ein Halogen oder eine Kombination davon. Die ungesättigte aliphatische Verbindung muß zwei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen enthalten. Typische Beispiele für die aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die verwendet werden können, schließen Diolefine, z. B. Divinylbenzol und 1,5-Hexadien, ein. Die ungesättigten aliphatischen Verbindungen können bis zu 20 bis 30 Kohlenstoffatome oder mehr aufweisen.

[0034] Es können auch sauerstoffhaltige ungesättigte aliphatische Verbindungen verwendet werden, insbesondere wenn sie ethylenisch ungesättigt sind, wie Divinylether, Ethylenglycoldiallylether, Diallylether, Diallyladipat, Resorcinol, ω-Undecenyldiallylether, ω-Undecylenat (10-Undecanoat), Allylacrylat, Allylmethacrylat und Linolensäuremethylester.

[0035] Es können halogenierte Derivate der vorstehend erwähnten ungesättigten aliphatischen Verbindungen verwendet werden, die sowohl Acylchloride als auch Verbindungen, die einen Halogensubstituenten an einem anderen Kohlenstoffatom als einem Carbonylkohlenstoffatom enthalten, einschließen. Auch ungesättigte Verbindungen, die Stickstoffsubstituenten enthalten, sind zur Ausführung der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0036] Andere ungesättigte Verbindungen, die zur Ausführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen aliphatisch ungesättigte Polymere, wie die aus mehrbasigen gesättigten oder ungesättigten Säuren und ungesättigten Polyolen hergestellten Polyesterharze und die durch Umsetzung ungesättigter mehrbasiger Säuren mit gesättigten Polyolen hergestellten Polyesterharze, ein.

[0037] Wie vorstehend erwähnt, umfaßt eine in der vorliegenden Erfindung derzeit bevorzugt verwendete Klasse von Verbindungen eine Siliconhauptkette und zwei oder mehr funktionelle Gruppen. Eine typische Siliconzusammensetzung ist das Polysiloxan, von dem vorstehend gesprochen wurde und das in Formel F1 veranschaulicht ist.



(F1)

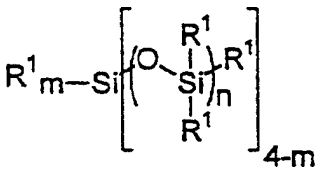
[0038] Gewöhnlich werden diese Polymere durch ein Gleichgewichtsverfahren aus anderen Siloxanen hergestellt und ihre Viskosität liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,01 Pa·s bis 2500 Pa·s. Weitere besonders geeignete ungesättigte Verbindungen, die Silicium enthalten, sind in US-Patent Nr. 4,916,169 (Boardman et al.), welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, offenbart. Das bevorzugte Molekulargewicht des Polysiloxans hängt oft von der gewünschten Viskosität der Zusammensetzung vor der Vernetzung ab. Im allgemeinen nimmt die Viskosität der unvernetzten Zusammensetzung mit steigendem Molekulargewicht entsprechend zu. Für Verwendungen als Formmassen liegt der Mittelwert von n bevorzugt zwischen 10 und 6000. Stärker bevorzugt liegt der Mittelwert von n zwischen 50 und 2000 und am meisten bevorzugt liegt der Mittelwert von n zwischen 100 und 1000. Gemische aus mehr als einem Molekulargewicht können ebenso verwendet werden.

[0039] Die Reste R^1 und R^2 der Formel (F1) sind die terminalen Teile der Polymerkette und oft die Stellen, an denen die funktionellen Gruppen, d. h. Gruppen, die an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind, sitzen. Es wird auch in Betracht gezogen, daß eine oder mehrere Stellen, die in der Darstellung von Formel (F1) mit nichtfunktionellen Methylgruppen besetzt sind, stattdessen eine funktionelle Gruppe enthalten könnten und daß R^1

und/oder R^2 dann eine nichtfunktionelle Gruppe, wie eine Methylgruppe oder einen anderen vorstehend aufgezählten einwertigen Kohlenwasserstoffrest oder halogenierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest umfassen können. Deshalb soll Formel (F1) lediglich ein „typisches" Polysiloxanpolymer mit funktionellen Endgruppen veranschaulichen. Die Stellen, an denen die zwei oder mehr funktionellen Gruppen sitzen, können nach Wunsch variiert werden und es wird derzeit nicht angenommen, daß dies für die Ausführung der vorliegenden Erfindung von wesentlicher Bedeutung ist. Die zwei oder mehr funktionellen Gruppen sind im allgemeinen ungesättigte aliphatische Reste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Alkenylreste, die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, Propenyl-, Isopropenyl- und Hexenylgruppen einschließen, oder Cycloalkenylreste, die Cyclohexenyl-, Cyclopentenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenylgruppen einschließen. Ein bevorzugter ungesättigter aliphatischer Rest ist die Vinylgruppe. Am meisten bevorzugt sind R^1 und R^2 beide Vinylgruppen und befinden sich, wie in (F1) dargestellt, in Endstellungen. Die mehrfach-ethylenische Verbindung weist bevorzugt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zwischen 4000 und 150000 auf.

[0040] Werden spezielle Eigenschaften gebraucht, können die Methylgruppen in Formel (F1) durch andere nichtfunktionelle einwertige Kohlenwasserstoff- oder halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden. Es können z. B. Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Octyl und Octadecylgruppen; Cycloalkylreste mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppen; Arylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl-, Xylylgruppen; Aralkylreste, einschließlich Benzyl-, β-Phenylpropyl-, β-Phenylethyl- und Naphthylmethylgruppen; Alkoxyreste mit 0 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- und Dodecyloxygruppen; und halogensubstituierte Kohlenwasserstoffreste, wie Dibromphenyl-, Chlormethyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und Chlorphenylgruppen anstelle aller oder einiger der Methylgruppen in Formel (F1) verwendet werden.

[0041] Eine andere in dieser Erfindung verwendbare Verbindung ist ein verzweigtes Polysiloxan mit der allgemeinen Formel:



(F1.1)

wobei R^1 jeweils eine funktionelle oder eine nichtfunktionelle Gruppe ist, wie sie vorstehend definiert sind, und wobei mindestens zwei aber bevorzugt nicht mehr als die Hälfte aller Gruppen R^1 in dem Siloxan funktionelle Gruppen sind, m 0, 1, 2 oder 3 ist und n eine Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis etwa 10000 ist. Es wird davon ausgegangen, daß Verbindungen, die mehr als einen Verzweigungspunkt enthalten, wie in (F1.1) dargestellt, verwendet werden können.

[0042] Eine besonders interessante Klasse von Siloxanpolymeren, die als geeignete ethylenische Verbindungen in dieser Erfindung verwendbar sind und welche die in (F1.1) beschriebene Funktionalität enthalten, sind die MQ-Harze. Diese Polymere enthalten tetrafunktionelle $SiO_{4/2}$ (Q-Einheiten) und $R^aR^bR^cSiO_{1/2}$ (M-Einheiten), wobei R^a, R^b und R^c Vinyl-, Methyl-, Phenyl-, Ethyl-, Hydroxygruppen oder Wasserstoffatome sind. MQ-Harze, bei denen R^a und R^b Methylgruppen sind und R^c eine Vinylgruppe ist, sind am besten geeignet zur Verwendung als ethylenische Verbindungen in dieser Erfindung. Typischerweise wird man diese nicht als die einzige ethylenische Verbindung in der Formulierung verwenden, sondern vielmehr in Kombination mit anderen ethylenischen Verbindungen, insbesondere den in F1 gezeigten-vinyl-terminierten Polydimethylsiloxanpolymeren, bei denen R^1 und R^2 Vinylgruppen sind. Die Verwendung von bestimmten dieser Polymere in Zahnabdruckmassen ist in US-Patent Nr. 5,403,885 und der internationalen Patentanmeldung WO 93/17654 offenbart.

[0043] Die bevorzugte Menge der Polysiloxankomponente wird in Abhängigkeit von den gewünschten physikalischen Eigenschaften der Siliconzusammensetzung (wie der gewünschten Viskosität im ungehärteten Zustand, der gewünschten Härte im gehärteten Zustand usw.) variieren. Diese Menge wird z. T. wegen des breiten Bereiches akzeptabler Molekulargewichte für die Polymerkomponente und den vielen Typen von Hilfsstoffen, welche dem Polymer zugesetzt werden können, sehr stark variieren. Die derzeit bevorzugte Menge der Polymerkomponente liegt zwischen 5 und 99 Gew.-%. Stärker bevorzugt liegt die Menge der Polymerkomponente zwischen 20 und 90 Gew.-%. Am meisten bevorzugt liegt die Menge der Polymerkomponente zwischen 20 und 80 Gew.-%.

[0044] Die Vernetzerkomponente enthält mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Bindungen und kann eine polymere Verbindung oder eine Verbindung, die nicht polymer ist, sein. Diese Verbindungen sind auf dem Fach-

gebiet bekannt und sind z. B. in den US-Patenten Nr. 3,159,662 (Ashby), 3,220,972 (Lamoreaux) und 3,410,886 (Joy), welche hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, offenbart.

[0045] Einige Klassen von Verbindungen mit mindestens zwei silicium-gebundenen Wasserstoffatomen, welche in der Erfindung verwendet werden können, sind:

(a) Organohydrosilane mit der empirischen Formel:

$$(H)_a(R^3)_bSi_c \qquad (F2)$$

wobei R^3 jeweils gleich oder verschieden sein kann und ein organischer Rest ist, der bevorzugt aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten, einwertigen Alkoxykohlenwasserstoffresten und halogenierten einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist, c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist, a eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 ist und die Summe aus a und b gleich der Summe aus 2 und zweimal c ist;

(b) Organohydrocyclopolysiloxane mit der empirischen Formel:

$$H_dR^3{}_e(SiO)_f \qquad (F3)$$

wobei R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, f eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 18 ist, d eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und bevorzugt kleiner als oder gleich f ist und die Summe aus d und e gleich zweimal f ist; und

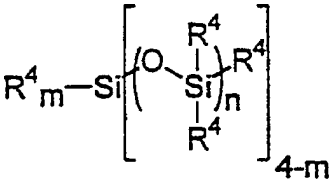
(c) Organohydropolysiloxanpolymere oder -copolymere mit der empirischen Formel:

$$(H)_g(R^3)_hSi_jO_{(j-1)} \qquad (F4)$$

wobei R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, j eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 10000 ist, g eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und bevorzugt kleiner als oder gleich j ist und die Summe aus g und h gleich der Summe aus 2 und zweimal j ist.

[0046] Die Reste R^3 schließen z. B. unverzweigte und verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Octyl und Octadecylgruppen; Cycloalkylreste mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen; Aryl-, Aralkyl- und Alkarylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl-, Xylyl-, Benzyl- und Phenylethylgruppen; und halogensubstituierte Reste davon, z. B. Chlormethyl-, Chlorphenyl- und Dibromphenylgruppen, ein. Bevorzugt schließt der Rest R^3 Methyl- und Phenylgruppen ein. Der Rest R^3 kann auch ein ungesättigter aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie ein Alkenyl- oder Cycloalkenylrest, z. B. eine Vinyl-, Allyl- und Cyclohexenylgruppe, sein. Ist der Rest R^3 ein aliphatisch ungesättigter Rest, kann die Siliconverbindung, die Silicium-Wasserstoff-Bindungen enthält, mit sich selbst unter Bildung eines Polymers umgesetzt werden.

[0047] Eine andere in dieser Erfindung verwendbare Verbindung mit silicium-gebundenem Wasserstoff ist ein verzweigtes Organohydropolysiloxan mit der allgemeinen Formel:



(F5)

wobei R^4 jeweils die vorstehend für R^3 angegebene Bedeutung hat und wobei mindestens zwei aber bevorzugt nicht mehr als die Hälfte aller Reste R^4 in dem Siloxan Wasserstoffatome sind, m 0, 1, 2 oder 3 ist und n eine Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis etwa 10000 ist. Es wird davon ausgegangen, daß Verbindungen verwendet werden können, die mehr als einen Verzweigungspunkt enthalten, wie in (F5) dargestellt.

[0048] Als Verbindungen, die eine Mehrzahl von Gruppen mit silicium-gebundenem Wasserstoff enthalten und welche die in (F5) beschriebene Funktionalität enthalten, sind in der vorliegenden Erfindung auch die MQ-Harze verwendbar. Diese Polymere enthalten tetrafunktionelle $SiO_{4/2}$ (Q-Einheiten) und $R^dR^eR^fSiO_{1/2}$ (M-Einheiten), wobei R^d, R^e und R^f Vinyl-, Methyl-, Phenyl-, Ethyl-, Hydroxygruppen oder Wasserstoffatome sind. MQ-Harze, bei denen R^d und R^e Methylgruppen sind und R^f ein Wasserstoffatom ist, sind am besten geeignet zur Verwendung als ethylenische Verbindungen in dieser Erfindung. Typischerweise wird man diese nicht als die einzige Vernetzerkomponente in der Formulierung verwenden, sondern vielmehr in Kombination

mit anderen Vernetzerkomponenten, insbesondere den in F4 gezeigten Organohydropolysiloxancopolymeren.

[0049] Die Menge der Vernetzerkomponente sollte ausreichend sein, um den gewünschten Vernetzungsgrad der Siliconzusammensetzung bereitzustellen. Derzeit wird angenommen daß diese Menge, z. T. wegen des breiten Bereiches akzeptabler Molekulargewichte für die Polymerkomponente und/oder die Vernetzerkomponente, am besten unter dem Gesichtspunkt des Verhältnisses von SiH-Gruppen zu funktionellen (z. B. Vinyl-) Gruppen in der Zusammensetzung beschrieben wird. Das derzeit bevorzugte Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen („SiH : F") liegt zwischen 1 : 1 und 20 : 1. Stärker bevorzugt liegt das SiH : F-Verhältnis zwischen 1 : 1 und 10 : 1. Am meisten bevorzugt liegt das SiH : F-Verhältnis zwischen 1,3 : 1 und 4 : 1. Die derzeit bevorzugte Menge der Vernetzerkomponente liegt zwischen 0,2 und 90 Gew.-%. Stärker bevorzugt liegt die Menge der Vernetzerkomponente zwischen 0,2 und 20 Gew.-%. Am meisten bevorzugt liegt die Menge der Vernetzerkomponente zwischen 0,2 und 10 Gew.-%.

[0050] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren schließen jene Verbindungen ein, die die Additionsreaktion zwischen den ethylenischen Gruppen und den Gruppen mit siliciumgebundenem Wasserstoff beschleunigen oder fördern. Beispiele für geeignete Katalysatoren schließen Platin- und Platinverbindungs-Katalysatoren, wofür Chlorplatinsäure, ein Komplex aus Chlorplatinsäure und einem Alkohol, ein Komplex aus Platin und einem Olefin, ein Komplex aus Platin und einem Keton, ein Komplex aus Platin und einem Vinylsiloxan, Kolloidplatin, ein Komplex aus Kolloidplatin und einem Vinylsiloxan usw. Beispiele sind; Palladium- und Palladiumverbindungs-Katalysatoren, wofür Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, ein Gemisch aus Palladiumschwarz und Triphenylphosphin usw. Beispiele sind; oder Rhodium- oder Rhodiumverbindungs-Katalysatoren, ein. Auch geeignet zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind strahlungsaktivierte Hydrosilylierungskatalysatoren. Mit herkömmlichen Vinylsiloxanpolymeren und Vernetzern können z. B. (η^4-Cyclooctadien)diarylplatin-Komplexe (wie in US-Patent Nr. 4,530,879 (Drahnak), welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben); (η^5-Cyclopentadienyl)trialkylplatin-Komplexe (wie in US-Patent Nr. 4,510,094 (Drahnak), welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben); oder (η^5-Cyclopentadienyl)tri(σ-aliphatische)platin-Komplexe und ein Sensibilisator, der sichtbares Licht absorbieren kann, (wie in US-Patent Nr. 4,916,169 (Boardman et al.), welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben) verwendet werden. Platin- und Platinverbindungs-Katalysatoren sind derzeit bevorzugt. In einer anderen Ausführungsform sind Pt(II)-β-Diketonat-Komplexe, wie sie in US-Patent Nr. 5,145,886 offenbart sind, oder die in den US-Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 07/626,904 und 07/627,009 beschriebenen Katalysatorsysteme für die Photohydrosilylierung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0051] Für zahntechnische Formmassen sind die nachstehend beschriebenen Katalysatoren vom „Karstedt"-Typ derzeit am meisten bevorzugt. Karstedt-Platinkatalysatoren sind in den US-Patenten Nr. 3,715,334; 3,775,452 und 3,814,730, welche hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben. Um einen Karstedt-Katalysator herzustellen, müssen im allgemeinen (A) ein Platinhalogenid und (B) ein komplexbildendes Material in Form eines ungesättigten siliciumorganischen Materials, das ausgewählt ist aus:

(a) ungesättigten Silanen mit der empirischen Formel

$$R_aR'_bSi_cX_z \qquad (F6)$$

wobei R nicht aliphatisch ungesättigt ist und aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist, R' aus einwertigen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist, X ein hydrolysierbarer Rest ist, c eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von mindestens 1 ist, b eine ganze Zahl mit einem Mittelwert größer als oder gleich zwei ist und die Summe a plus b plus z für ein lineares oder verzweigtes Silan gleich der Summe aus 2 und zweimal c ist und die Summe a plus b plus z für ein cyclisches Silan gleich zweimal c ist;

(b) ungesättigten linearen oder verzweigten Siloxanen der empirischen Formel

$$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)} \qquad (F7)$$

wobei R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, f eine ganze Zahl mit einem Mittelwert zwischen 2 und 10000 ist, e eine ganze Zahl mit einem Mittelwert größer als oder gleich 2 ist und die Summe aus d und e gleich der Summe aus 2 und zweimal f ist; und

(c) ungesättigten cyclischen Siloxanen der empirischen Formel

$$R_dR'_eSi_fO_f \qquad (F8)$$

wobei R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, e eine ganze Zahl mit einem Mittelwert größer

als oder gleich 2 ist, f eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 3 bis 18 ist, und die Summe aus d und e gleich zweimal f ist, verwendet werden.

[0052] Ein Karstedt-Katalysator kann hergestellt werden, indem (1) soviel eines ungesättigten siliciumorganischen Materials, wie es vorstehend durch Formel (F6), (F7) oder (F8) definiert ist, und eines Platinhalogenids in Kontakt gebracht werden, daß für die Herstellung eines Gemisches, das mit erhältlichem anorganischem Halogen angereichert ist, gesorgt ist, (2) das erhaltene Gemisch von (1) behandelt wird, um das erhältliche anorganische Halogen zu entfernen, und (3) aus (2) ein Platin-Siloxan-Komplex, der das erhältliche anorganische Halogen in einer Menge von weniger als etwa 0,1 g Halogenatomen pro g Platinatom aufweist, gewonnen wird. Bevorzugt ist der Komplex im wesentlichen halogenfrei. Der hier verwendete Ausdruck „erhältliches anorganisches Halogen" bezeichnet Halogen, das durch eine Modifizierung der ASTM-Beschreibung D-1821-63 für „Anorganische Chloride" nachweisbar ist. Das Verfahren ist im wesentlichen das beschriebene, außer daß anstelle von Aceton ein Gemisch aus Eisessig und Aceton verwendet wird. Das zur Bestimmung der Platinatome in g in den Platin-Siloxan-Komplexen verwendete Verfahren war die Atomabsorptionsspektroskopie. Zum Beispiel die Methode von R. Dockyer und G. F. Hames, Analyst 84 (1959), 385.

[0053] Die durch R in den Formeln F6, F7 und F8 eingeschlossenen Reste sind z. B. Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecylgruppen usw.; Cycloalkylreste, wie Cyclohexyl-, Cycloheptylgruppen usw.; Aryl- und Alkarylreste, wie Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl-, Xylylgruppen und dergleichen; Aralkylreste, wie Benzyl-, Tolylethyl-, Phenylpropylgruppen usw. Die durch R' in den Formeln F6, F7 und F8 eingeschlossenen Reste sind z. B. aliphatisch ungesättigte Reste, wie Ethinyl-, 2-Propinylgruppen usw.; Vinyl-, Allyl-, 10-Undecenylgruppen und Cycloalkenylreste, wie Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl-, Cycloheptenyl-, Cyclooctenylgruppen und dergleichen.

[0054] Die durch Formel (F6) eingeschlossenen ungesättigten Silane sind z. B. Tetravinylsilan, Triallylmethylsilan, Divinyldimethylsilan, Trivinylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Divinylmethyletoxysilan, Divinylmethylacetoxysilan und dergleichen.

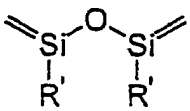
[0055] Die ungesättigten Siloxane der Formel (F7) schließen z. B. Disiloxane der Formel

$$R_gR'_hSiOSiR'_{h'}R_{g'} \qquad (F9)$$

ein, wobei R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, die Summe aus h und h' eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 ist, die Summe aus g und h gleich 3 ist und die Summe aus g' und h' gleich 3 ist. Als Disiloxane der Formel (F9) sind z. B. 1,1-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, Hexavinyldisiloxan, 1,1,3-Trivinyltriethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetravinyldimethyldisiloxan, 1,3-Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-diphenyldisiloxan usw. eingeschlossen.

[0056] Die ungesättigten Siloxane der Formel (F8) schließen auch Cyclopolysiloxane ein. Es sind z. B. 1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxan, 1,3,5,7-Tetraallyl-1,3,5,7-tetraphenylcyclotetrasiloxan, 1,3-Divinyloctamethylcyclopentasiloxan usw. eingeschlossen.

[0057] Die vorstehend beschriebenen Platin-Siloxan-Komplexe aus Platin und Organosiloxanen der Formeln (F7) und (F8) werden bevorzugt gemäß der vorstehend beschriebenen Ausführung der Erfindung unter Verwendung eines Platinhalogenids und eines ungesättigten linearen, verzweigten oder cyclischen Siloxans der Formel (F7) oder (F8) mit mindestens einer Struktureinheit der Formel



(F10)

wobei die ungesättigten Valenzen („Si=") der vorstehenden Struktureinheit durch R, R' und Sauerstoffradikale gesättigt werden können und wobei R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, hergestellt. Am meisten bevorzugt ist R' eine Vinylgruppe.

[0058] Die Platinhalogenide, welche zur Ausführung der Erfindung verwendet werden können, sind z. B. $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ und Metallsalze, wie $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$, $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$, $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$, $K_2PtCl_6 \cdot nH_2O$. Außerdem können $PtCl_4 \cdot nH_2O$ und Platin(II)-Halogenide, wie $PtCl_2$, $Na_2PtCl_4 \cdot nH_2O$, $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$, $NaHPtCl_4 \cdot nH_2O$, $KHPtCl_4 \cdot nH_2O$, K_2PtBr_4 und Platinhalogenidkomplexe mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie in den Patenten von Ashby Nr. 3,159,601 und 3,159,662 gelehrt werden, z. B. $[(CH_2{=}CH_2) \cdot PtCl_2]_2$, $(PtCl_2 \cdot C_3H_6)_2$ usw., verwendet werden. Andere Platinhalogenide, welche verwendet werden können, zeigt das Patent von Lamo-

reaux Nr. 3,220,972, wie das Reaktionsprodukt von Chlorplatinsäurehexahydrat und Octylalkohol usw.

[0059] Die Menge der Platinkomplexkomponente sollte ausreichend sein, um den gewünschten Vernetzungsgrad der Siliconzusammensetzung in einer angemessen Zeit bereitzustellen. Derzeit wird angenommen, daß diese Menge, z. T. wegen des breiten Bereiches akzeptabler Molekulargewichte für die Polymerkomponente, am besten unter dem Gesichtspunkt des Verhältnisses von Pt-Atomen zu funktionellen Gruppen in der Zusammensetzung beschrieben wird. Das derzeit bevorzugte Verhältnis von Pt-Atomen zu funktionellen Gruppen („Pt : V") liegt zwischen 1 : 2 und 1 : 2000. Stärker bevorzugt liegt das Verhältnis Pt : V zwischen 1 : 10 und 1 : 1000. Am meisten bevorzugt liegt das Verhältnis Pt : V zwischen 1 : 30 und 1 : 500. Der Katalysator ist bevorzugt in einer Menge von etwa 5 bis etwa 1000 Gewichtsteilen pro 1000000 Gewichtsteilen der gesamten Zusammensetzung, stärker bevorzugt in einer Menge von etwa 20 bis 500 Gewichtsteilen pro 1000000 Gewichtsteilen der gesamten Zusammensetzung, vorhanden.

[0060] Der härtbaren Zusammensetzung wird ein „die Härtung anzeigender Farbstoff" zugesetzt, um eine visuelle Anzeige des Grades der Hydrosilylierungsreaktion (z. B. des Grades der Vernetzungsreaktion) bereitzustellen. Der die Härtung anzeigende Farbstoff zeigt in Anwesenheit einer Verbindung mit silicium-gebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung und ist in einer härtbaren Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß er eine erste Farbe aufweist, bevor die Härtung ausgeführt wird, und eine zweite Farbe, nachdem die Härtung ausgeführt wurde. Der Begriff „Farbe" soll hier die sichtbare Fluoreszenz einschließen. Die erste Farbe und die zweite Farbe sind unterschiedlich und können in der Zusammensetzung leicht mit bloßem Auge oder einem geeigneten Instrument, wie einem Spektralphotometer, einem Farbmeßgerät oder einem Fluoreszenzmesser wahrgenommen werden. Bevorzugt kann der Farbunterschied ohne weiteres mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden, indem die zweite Farbe der Zusammensetzung mit einem Referenzfarbstandard (z. B. einer gedruckten Karte, einem gedruckten Aufkleber oder einem farbigen Kunststoffteil, wie einer Zahnabdruckschale aus farbigem Kunstoff), der entweder der ersten Farbe der Zusammensetzung nahekommt (d. h. es wird eine Farbgleichheit beobachtet) oder stärker bevorzugt der zweiten Farbe der Zusammensetzung nahekommt (d. h. es wird eine Farbungleichheit beobachtet). Die zweite Farbe der Zusammensetzung kann ebenso mit einer anderen Zusammensetzung, die der zweiten Farbe der ersten Zusammensetzung nahekommt, verglichen werden. Ein im allgemeinen verwendetes Zahnabdruckverfahren bedingt z. B. ein „Zweiphasen" system, das ein „Kitt" material und ein gesondertes „Wasch" material, umfaßt. Bei der vorliegenden Erfindung kann ein die Härtung anzeigender Farbstoff wahlweise entweder einem der beiden oder beiden Materialien zugesetzt werden. Zum Beispiel könnte eines dieser Materialien (z. B. die Waschflüssigkeit) einen die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten und die Farbe beim Härten ändern, so daß es die gleiche Farbe hat, wie das andere Materials (z. B. des Kitts), das die Farbe nicht ändert. In einer anderen Ausführungsform könnten der Kitt und die Waschflüssigkeit jeweils einen anderen die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten (und somit unterschiedliche Anfangsfarben aufweisen) und die Farbe beim Härten ändern, so daß diese einander gleich sind. Stärker bevorzugt ist der Farbunterschied so deutlich, daß die Farbänderung durch einen Beobachter auch ohne die Notwendigkeit eines Referenzfarbstandards leicht „erkannt" werden kann.

[0061] Die erste Farbe des Farbstoffes (z. B. bevor die Härtung ausgeführt wird) ist typischerweise ziemlich intensiv und kann praktisch jede beliebige mit dem Auge wahrnehmbare Sättigung besitzen. Die zweite Farbe des Farbstoffes (d. h. nachdem die Härtung ausgeführt ist) kann entweder eine andere Farbe sein oder überhaupt keine Farbe sein (d. h. der die Härtung anzeigende Farbstoff ist zu einem farblosen Zustand „entfärbt" worden und es wird die natürliche Farbe der Zusammensetzung ohne den Farbstoff beobachtet). Es wird auch erwartet, daß ein zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneter die Härtung anzeigender Farbstoff sich infolge der Härtungsreaktion von einem für das Auge farblosen Zustand in einen farbigen Farbstoff umwandeln kann. Ein farbloser Farbstoff mit einer starken Absorption im nahen Infarotbereich kann sich z. B. in einen Farbstoff umwandeln, der sichtbares Licht absorbiert usw. Eine andere Möglichkeit ist die Veränderung der Fluoreszenzfarbe oder -intensität.

[0062] Die Farbänderung dieser Erfindung kann mit dem Grad der Hydrosilylierungsreaktion (z. B. mit dem Grad der Härtung der härtbaren Zusammensetzung) in Beziehung gesetzt werden. Die Geschwindigkeit der Farbänderung kann in Abhängigkeit von dem im einzelnen verwendeten die Härtung anzeigenden Farbstoff, der verwendeten Menge des die Härtung anzeigenden Farbstoffes (bezogen auf die anderen Wirkkomponenten der Zusammensetzung) und/oder davon, ob andere Anzeigehilfsstoffe in der Zusammensetzung vorhanden sind, eingestellt werden. Ebenso kann die Zeit, zu welcher die mit der Vernetzungsreaktion in Zusammenhang stehende Farbänderung stattfindet, eingestellt werden. Wie nachstehend noch gezeigt wird, ist es dadurch möglich, Zusammensetzungen bereitzustellen, die reproduzierbar eine Farbänderung an praktisch jedem gewünschten Punkt der Härtungsreaktion zeigen.

[0063] Bevorzugt ändert der die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe, um den Gelierpunkt der Zusammensetzung anzuzeigen, oder um die Härtungszeit der Zusammensetzung anzuzeigen, oder um anzuzeigen, daß die Zusammensetzung aufgehört hat, infolge des Härtens Gas zu entwickeln.

[0064] Zweiteilige härtbare Zusammensetzungen werden typischerweise so formuliert, daß sie für relativ lange Zeiträume „lagerstabil" (d. h. lagerfähig) sind, bevor sie zu einem Teil vereinigt werden. Dies kann z. B. erreicht werden, indem die Katalysatorkomponente von der Vernetzerkomponente getrennt wird. Die Härtungsreaktion wird gestartet, indem die zwei Teile zusammengemischt werden. Dies kann manuell (z. B. indem die zwei Pasten per Hand zusammengemischt oder -geknetet werden, bis eine homogene Paste hergestellt ist) oder unter Verwendung eines statischen Mischers oder eines anderen mechanischen Mischers erfolgen.

[0065] Als Verarbeitungszeit eines zweiteiligen Materials wird die Zeit zwischen der Initiierung der Härtungsreaktion, z. B. wenn das vinylhaltige Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan und der Platinkatalysator zusammengemischt werden, und dem Zeitpunkt bezeichnet, zu dem die Härtungsreaktion bis zu dem Punkt fortgeschritten ist, an welchem es nicht mehr möglich ist, noch physikalische Arbeit an dem System zu verrichten, z. B. es für den beabsichtigten Zweck umzuformen. Ist die Reaktion bis zu diesem späteren Punkt fortgeschritten, spricht man davon, daß das Material seinen „Gelierungspunkt" erreicht hat. Die Verarbeitungszeit stellt bevorzugt genügend Zeit bereit, um die Zusammensetzung bequem zu mischen und in ihre gewünschte Form zu bringen, aber nicht soviel Zeit, daß die Härtezeit unnötig verzögert wird. Für Zahnabdruckmassen beträgt die Verarbeitungszeit unter Verwendungsbedingungen bevorzugt mehr als 30 s, stärker bevorzugt mehr als 1 nun und am meisten bevorzugt mehr als 2 min. Es können auch längere Verarbeitungszeiten akzeptabel sein. Eine Anzeige des Endes der Verarbeitungszeit kann erreicht werden, indem der Zeitpunkt der Farbänderung so eingestellt wird, daß er mit dem Einsetzen des Gelierungspunktes des Materials zusammenfällt oder diesem unmittelbar vorausgeht. Diese Anzeige ist sehr nützlich, da sie dazu dient, den Anwender visuell vor dem Einsetzen der Gelierung und dem Ende der Verarbeitungszeit zu warnen. Wenn gewünscht, kann diese Farbänderung so eingestellt werden, daß sie einige Momente vor diesem Gelierungspunkt stattfindet, wodurch eine längere Warnzeit bereitgestellt wird und dem Anwender ermöglicht wird, sich wenn nötig zu beeilen, um die Prozedur oder den Arbeitsvorgang zu beenden.

[0066] Als Härtezeit einer Abdruckmasse wird die Zeit bezeichnet, zu welcher eine ausreichende Härtung stattgefunden hat, um die Entfernung der Siliconabdruckmasse von der Oberfläche, die nachgebildet wird, zuzulassen, ohne eine dauerhafte Deformation der Siliconmasse zu verursachen. Als Härtezeit einer Beschichtung wird die Zeit bezeichnet, zu welcher eine ausreichende Härtung stattgefunden hat, um eine weitere Bearbeitung oder anderweitige Verwendung der Beschichtung für den für sie beabsichtigten Zweck zuzulassen, ohne eine physikalische Beschädigung der Beschichtung zu verursachen. Für eine Abdruckmasse kann die Härtezeit annähernd bestimmt werden, indem das Drehmoment der reagierenden Zusammensetzung mittels eines Schwingrheometers gemessen wird, das bei der gewünschten Temperatur gehalten wird (z. B. bei der gleichen Temperatur, wie sie bei der Verwendung auftreten würde). Der Drehmomentwert steigt mit dem Härten des Materials an. Erreicht das Drehmoment einen maximalen Wert, wird davon ausgegangen, daß das Material vollständig gehärtet ist. Für die Anwendung von Zahnabdruckmassen in der Praxis und für die Zwecke dieser Erfindung wird der Zeitpunkt, zu dem das Drehmoment 90 Prozent seines Maximalwertes erreicht, als Härtezeit bezeichnet (diese Zeit wird auch als „T90" bezeichnet). Im allgemeinen sind kürzere Härtezeiten gegenüber längeren Härtezeiten bevorzugt. Für Zahnabdruckmassen beträgt die Härtezeit bevorzugt weniger als 10 min. Stärker bevorzugt ist die Härtezeit kürzer als die Summe aus 5 min und der Verarbeitungszeit. Am meisten bevorzugt ist die Härtezeit gerade noch länger als die gewünschte Verarbeitungszeit. Die Anzeige des Erreichens der Härtungszeit kann erreicht werden, indem der Zeitpunkt der Farbänderung so eingestellt wird, daß er mit der Härtungszeit des Materials zusammenfällt oder unmittelbar danach erfolgt. Diese visuelle Anzeige ist sehr nützlich, da sie dazu dient, dem Anwender das Erreichen der Aushärtung anzusagen und die unerwünschte und unbeabsichtigte Entfernung oder Zerstörung der Masse vor ihrer vollständigen Aushärtung zu verhindern. Wenn gewünscht, kann diese Farbänderung so eingestellt werden, daß sie einige Momente nach der Härtungszeit stattfindet, wodurch ein Sicherheitsspielraum bereitgestellt wird.

[0067] Bei Zahnabdruckmassen wird oft ein Abguß des Zahngewebes angefertigt, indem flüssiger Gips, ein Wachs oder ein anderes härtbares Material (z. B. ein härtbares flüssiges Epoxidmaterial) in den ausgehärteten Abdruck gegossen wird. Leider kann die Oberfläche des Abgusses zerfurcht sein, wenn die Abdruckmasse während der Zeit, in der die Abgußmasse mit dem Abdruck in Kontakt steht, Gas entwickelt und selbst noch härtet. Das entwickelte Gas kann auf der Oberfläche der Abgußmasse Blasen bilden und die Abgußmasse von der Oberfläche, die nachgebildet wird, verdrängen, wodurch ein bleibender Fehler in dem Abguß entsteht. Um dieses Problem zu vermeiden, ist es üblich, mit dem Gießen des Abgusses so lange zu warten, bis die Abdruckmasse als vollständig gehärtet angesehen wird. Dies erlaubt der Abdruckmasse, vollständig zu entgasen,

bevor die Abgußmasse in den Abdruck gegossen wird. Eine Anzeige des Erreichens dieser gewünschten „Abgießzeit" könnte erreicht werden, indem der Zeitpunkt der Farbänderung so eingestellt wird, daß er mit dem Ende der schädlichen Gasentwicklung zusammenfällt oder unmittelbar danach erfolgt. Diese visuelle Anzeige wäre sehr nützlich, da sie dazu dienen würde, dem Anwender anzusagen, wann der Abdruck zum „Abgießen" sicher ist, und verhindern würde, daß die Abgußmasse unerwünscht und unbeabsichtigt gegossen wird, bevor die Gasentwicklung aus der Abdruckmasse beendet ist.

[0068] Außer zur Überwachung der Härtungsreaktion einer härtbaren Zusammensetzung insgesamt kann der die Härtung anzeigende Farbstoff auch dazu verwendet werden, kleinere begrenzte Bereiche in einer härtbaren Zusammensetzung, in denen eine unvollständige Härtung stattgefunden haben kann, anzuzeigen. Ein wiederkehrendes Problem bei der Herstellung von Zahnabdrücken ist mit der örtlich begrenzten „Vergiftung" der Abdruckmasse verbunden, welche die Härtung der Masse verzögern oder verhindern kann. Dies kann z. B. vorkommen, wenn ein „Gift" von der Oberfläche, die nachgebildet wird, auf die Abdruckmasse übertragen wird. Dies kann passieren, wenn der Zahnarzt oder der Assistent die Oberfläche des Zahnes, von dem ein Abdruck genommen wird, mit einer Verunreinigung in Berührung bringt und die Verunreinigung dann mit der Abdruckmasse in Kontakt kommt. Eine häufige Quelle der Verunreinigung ist ein durch den Behandelnden getragener Latexhandschuh. Die Verunreinigungen, die auf vielen Latexhandschuhen gefunden werden, können die Härtung der Siliconabdruckmasse verzögern oder verhindern. Eine andere häufige Quelle der Verunreinigung schließt Dentalcomposite und -klebstoffe auf Acrylat- und Methacrylatbasis ein. Leider ist die Übertragung einer Verunreinigung auf die Zahnoberfläche nicht immer ohne weiteres durch den Zahnarzt wahrnehmbar. Ebenso können örtlich begrenzte Fehler, die durch solche Verunreinigungen verursacht wurden, nicht ohne weiteres durch Anschauen der aus herkömmlichen Abdruckmassen hergestellten Abdrücke bemerkt werden. Passiert diese örtlich begrenzte Verzögerung jedoch in einem kritischen Bereich, kann der Abdruck unbrauchbar gemacht werden, d. h. eine ungenaue Wiedergabe des Zahnes, von dem ein Abdruck genommen wird, erfolgen, was dazu führt, daß ein fehlerhaftes Gerät (z. B. eine Krone) angefertigt wird. Durch Verwendung des die Härtung anzeigenden Farbstoffes der vorliegenden Erfindung kann der Behandelnde sofort jegliche Bereiche der Abdruckmasse erkennen, die verunreinigt wurden. Dies kann visuell erreicht werden, indem die Oberfläche der Abdruckmasse, nachdem sie aus dem Mund herausgenommen wurde, untersucht wird. Zeigen irgendwelche Bereiche eine unveränderte Farbe (oder innerhalb von etwa 30 s eine nicht vollständig veränderte Farbe), dann kann der Abdruck schlecht sein und sollte noch einmal genommen werden. Dies spart die Kosten für die Anfertigung einer Krone oder eines Gerätes, die (das) nicht richtig paßt. Außerdem kann der Zahnarzt dadurch sich wiederholende Probleme in seiner oder ihrer Technik aufspüren und entsprechend reagieren. Es sein bemerkt, daß bestimmte Gebiete des Abdruckes, auch unter optimalen Bedingungen, die Farbe später als andere Gebiete ändern können. Die Oberfläche eines Zahnes ist z. B. etwas kälter als das umliegende Zahnfleischgewebe. Dies kann bewirken, daß die an dem Zahn anliegende Abdruckmasse langsamer härtet, als die am Zahnfleischgewebe anliegende Abdruckmasse. Die Zeitverzögerung ist normalerweise sehr kurz.

[0069] Bei Beschichtungsmassen kann der die Härtung anzeigende Farbstoff dazu verwendet werden, das Beschichtungsverfahren (on-line oder off-line) zu überwachen. Durch Beobachtung der Farbe der Zusammensetzung können der Grad der Härtung, die Gleichmäßigkeit der Härtung oder die Qualität der Beschichtung insgesamt effektiv überwacht werden. Um eine gründlichere Prüfung zu ermöglichen und/oder für die beabsichtigte Verwendung unauffällig zu sein, wird man bevorzugt eine Entfärbungsreaktion verwenden. Sind z. B. eine oder mehrere Gebiete der Beschichtung nicht hinreichend gehärtet (z. B. nachdem sie Wärme oder sichtbarer oder UV-Strahlung ausgesetzt wurden) bleibt die Farbe des die Härtung anzeigenden Farbstoffes unverändert. Außerdem können ebenso unvollständige Beschichtungen entdeckt werden.

[0070] Wie vorstehend erwähnt, stellt der die Härtung anzeigende Farbstoff eine visuelle Anzeige des Grades der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung bereit. Die Farbänderung eines Farbstoffes kann unter Verwendung eines geeigneten Detektionsgerätes, wie eines Instrumentes (z. B. eines Spektralphotometers, eines Fluoreszenzmessers oder eines Farbmeßgerätes) oder des menschlichen Auges beobachtet werden. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung der härtbaren Zusammensetzung kann das eine oder andere Detektionsgerät bevorzugt sein. Bei Zahnabdruckmassen wird z. B. davon ausgegangen, daß die Beobachtung der Farbänderung in der Regel mit bloßem Auge (oder gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer Sehhilfe) erfolgt. Bei Beschichtungsmassen (z. B. Beschichtungen auf Folien, die als Trennlagen verwendet werden) wird davon ausgegangen, daß ein Offline- oder Online-Instrument effektiv eingesetzt werden kann, um die Farbänderung und dadurch die Härtung der Beschichtung zu überwachen.

[0071] Das Ausmaß der Farbänderung, die sich bei einer gegebenen Zusammensetzung durch den Farbstoff zeigt, braucht nur so ein solches zu sein, daß es durch das Detektionsgerät genau gemessen oder erkannt werden kann. Es wird davon ausgegangen, daß ein Instrument, wie ein Spektralphotometer, ziemlich geringe

Farbänderungen reproduzierbar detektieren kann. Im Gegensatz dazu kann das menschliche Auge geringe Farbänderungen nicht wahrnehmen oder sich derer erinnern, insbesondere wenn die Beleuchtung wechselnd ist, obgleich das menschliche Auge sehr geringe Farbunterschiede feststellen kann, wenn zwei Farben direkt verglichen werden (z. B. nebeneinander unter Verwendung eines Referenzfarbstandards verglichen werden). Bei Zahnabdruckmassen ist das Ausmaß der Farbänderung bevorzugt so groß, daß ein Farbunterschied wahrnehmbar ist, wenn zwei Farben nebeneinander mit dem menschlichen Auge verglichen werden. Stärker bevorzugt ist der Farbunterschied leicht wahrnehmbar, d. h. der Unterschied wird schon nach einer kurzen Beobachtungszeit erkannt. Am meisten bevorzugt ist der Farbunterschied ohne Bezugnahme auf einen Nebeneinander-Vergleich wahrnehmbar. Das heißt, der Beobachter kann einen Unterschied zwischen der zweiten Farbe und der „in der Erinnerung befindlichen" ersten Farbe der Zusammensetzung feststellen und erkennen.

[0072] Wenn gewünscht, kann die Erkennung eines Farbunterschiedes erleichtert werden, indem ein günstig gelegener Referenzstandard für die erste oder zweite Farbe bereitgestellt wird. Der Beobachter kann die Farbe der Zusammensetzung mit dem Referenzstandard für die erste oder zweite Farbe vergleichen. Dies ermöglicht dem Beobachter eine leichtere Feststellung der Farbänderung. Gleicht der Referenzstandard der ersten Farbe der Zusammensetzung, wird der Beobachter schon eine geringe Abweichung der Farbe der Zusammensetzung vom Referenzstandard für die erste Farbe feststellen. Diese erste Feststellung eines Farbunterschiedes kann als der interessierende Anzeigepunkt verwendet werden. Gleicht der Referenzstandard der zweiten Farbe der Zusammensetzung, wird dem Beobachter schon anfangs ein Farbgegensatz zwischen dem Referenzstandard und der härtbaren Zusammensetzung (d. h. eine Farbungleichheit) geboten. Mit ablaufender Härtung der Zusammensetzung wird dieser Unterschied geringer und verschwindet bevorzugt schließlich. Wenn die zwei Farben schließlich gleich sind, hat der Farbstoff seine zweite Farbe erlangt und der Anzeigepunkt ist erreicht.

[0073] Der Referenzstandard kann z. B. als gesonderter Farb „chip" oder gedruckte Karte bereitgestellt werden. Dieser Chip oder diese Karte kann für einen Nebeneinander-Vergleich gegen die härtende Zusammensetzung gehalten werden. In einer anderen Ausführungsform kann, wenn Zahnabdruckmassen verwendet werden, der Referenzstandard bequemlichkeitshalber direkt auf eine Abdruckschale aufgetragen werden (z. B. in Form eines Anstriches oder Aufklebers oder in Form der Eigenfarbe der geformten Abdruckplatte).

[0074] Wenn gewünscht, kann die härtbare Zusammensetzung auch einen weiteren die Härtung anzeigenden Farbstoff oder Farbstoffe umfassen (d. h. die Zusammensetzung kann zwei oder mehrere unterschiedliche die Härtung anzeigende Farbstoffe umfassen). Der weitere die Härtung anzeigende Farbstoff oder die Farbstoffe können verwendet werden, um zusätzliche Anzeigepunkte bereitzustellen oder einen Anzeigepunkt zu verstärken. Ein zweiter die Härtung anzeigender Farbstoff und der erste die Härtung anzeigende Farbstoff können der härtbaren Zusammensetzung z. B. zusammen eine erste Farbe geben (d. h. bevor die Härtung stattgefunden hat). Der erste die Härtung anzeigende Farbstoff kann so maßgeschneidert sein, daß er einen Punkt bei der Härtungsreaktion (z. B. den Umfang der Verarbeitungszeit) überwacht und der zweite die Härtung anzeigende Farbstoff kann so maßgeschneidert sein, daß er einen anderen Punkt bei der Härtungsreaktion (z. B. die Härtezeit) überwacht. Erreicht die Zusammensetzung den Gelierungspunkt (d. h. den Umfang der Verarbeitungszeit) verändert der erste die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe oder entfärbt sich. Dies ist als Farbänderung in der Zusammensetzung wahrnehmbar (die Zusammensetzung behält die Farbe des zweiten die Härtung anzeigenden Farbstoffes und eine gegebenenfalls von dem ersten die Härtung anzeigenden Farbstoff verbleibende Farbe zurück). Mit fortschreitender Reaktion und bei Erreichen der Härtungszeit ändert der zweite die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe, was dazu führt, daß die Zusammensetzung eine dritte und endgültige Farbe zeigt.

[0075] Außerdem kann die härtbare Zusammensetzung, wenn gewünscht, auch einen zusätzlichen die Härtung nicht anzeigenden Farbstoff oder ein Pigment umfassen. Der die Härtung nicht anzeigende Farbstoff oder das Pigment verändert die Farbe der Zusammensetzung gegenüber ihrer natürlichen und kann sich mit der ersten Farbe des die Härtung anzeigenden Farbstoffes unter Bereitstellung einer ersten Zusammensetzungsfarbe, die sich sowohl von der ersten Farbe des die Härtung anzeigenden Farbstoffes als auch der natürlichen Farbe der Zusammensetzung unterscheidet, verbinden. Es ist z. B. bekannt, daß ein blauer Farbstoff und ein gelber Farbstoff eine grüne Farbe bereitstellen. Ist der blaue Farbstoff ein die Härtung anzeigender Farbstoff (z. B. ein Farbstoff, der von blau nach farblos wechselt, wenn der Anzeigepunkt erreicht ist) und der gelbe Farbstoff ein die Härtung nicht anzeigender Farbstoff, wird die Zusammensetzung anfangs eine grüne Farbe aufweisen und an dem Punkt, der von Interesse ist, zu einer gelben Farbe wechseln. In Abhängigkeit von der gewünschten Farbänderung und/oder der gewünschten Anfangs- oder Endfarbe können andere Kombinationen von Farben verwendet werden.

[0076] Der die Härtung anzeigende Farbstoff sollte in einer Menge vorhanden sein, die ausreichend ist, um eine visuelle Anzeige des Grades der Hydrosilylierungsreaktion bereitzustellen. Die benötigte Menge des die Härtung anzeigenden Farbstoffes hängt von einer Reihe von Faktoren ab, einschließlich der natürlichen Farbe der Zusammensetzung und des gewünschten Ausmaßes der Farbänderung (wobei z. B. eine geringe Farbänderung notwendig sein kann, wenn der Detektor empfindlicher ist und eine stärkere Farbänderung notwendig sein kann, wenn die Farbänderung schlecht erkennbar ist). Außerdem hängt die benötigte Menge des Farbstoffes auch von der Färbekraft des Farbstoffes ab. Der die Härtung anzeigende Farbstoff sollte genug Färbekraft besitzen, um die Zusammensetzung wirkungsvoll zu färben und für die nötige Farbänderung zu sorgen. Ein gebräuchliches Maß für die Färbekraft ist der „Extinktionskoeffizient" des Farbstoffes. Farbstoffe mit höheren Extinktionskoeffizienten sind im allgemeinen bevorzugt, da sie pro Molekül einen größeren Beitrag zur Farbe leisten. Farbstoffe mit kleineren Extinktionskoeffizienten können, auch wenn sie nicht bevorzugt sind, trotzdem verwendet werden, gewöhnlich in einer etwas höheren Konzentration. Die in der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendeten die Härtung anzeigenden Farbstoffe weisen einen molaren Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektrum von mindestens 1000 $M^{-1} \times cm^{-1}$, stärker bevorzugt mindestens 10000 $M^{-1} \times cm^{-1}$ und am meisten bevorzugt mindestens 30000 $M^{-1} \times cm^{-1}$ auf. Zur Verwendung in Zahnabdruckmassen sollte die Farbstoffmenge bevorzugt eine Menge sein, die dazu ausreicht, daß der Beitrag des Farbstoffes zur Farbe der Zusammensetzung leicht mit bloßen Auge wahrgenommen werden kann. Bevorzugte Abdruckmassen umfassen (bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzung und normalisiert auf einen Farbstoff mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 32000 $M^{-1} \times cm^{-1}$) zwischen 0,0001 und 0,1 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff, stärker bevorzugt zwischen 0,0003 und 0,03 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff und am meisten bevorzugt zwischen 0,001 und 0,015 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff. Für den in der Farbstoffindustrie ansässigen Fachmann wird es selbstverständlich sein, daß bei Farbstoffen mit einem kleineren molaren Extinktionskoeffizienten entsprechend größere Mengen des die Härtung anzeigenden Farbstoffes erforderlich sind, um dieselbe Farbintensität wie mit einem die Härtung anzeigender Farbstoff mit einem größeren molaren Extinktionskoeffizienten zu erreichen. Bevorzugte Beschichtungszusammensetzungen umfassen (bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung, das aber nicht das Gewicht irgendwelcher flüchtiger Lösungsmittel, die nicht anwesend sind, wenn die Farbe der Beschichtung zu untersuchen ist, einschließt und normalisiert auf einen Farbstoff mit einem molaren Extrinktionskoeffizienten von 32000 $M^{-1} \times cm^{-1}$) zwischen 0,0002 und 0,2 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff, stärker bevorzugt zwischen 0,0006 und 0,06 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff und am meisten bevorzugt zwischen 0,002 und 0,03 Gew.-% die Härtung anzeigenden Farbstoff. Eine wirksame Höchstmenge eines die Härtung anzeigenden Farbstoffes ist eine Menge, die ausreichend ist, um es sichtbarer Strahlung (oder gegebenenfalls Strahlung des nahen Infrarotbereiches) zu erlauben, die Beschichtung in ihrer ganzen Tiefe zu durchdringen und ein maximales Signal bereitzustellen, was gleichbedeutend damit ist, daß in der gesamten Arbeitstiefe der Beschichtung ein meßbares Signal vorhanden ist. Mengen, die größer sind als die wirksame Höchstmenge, neigen dazu, die gesamte sichtbare Strahlung im oberen Teil der Beschichtung zu absorbieren und können aus dem unteren Teil kein zur Anzeige ihrer Dicke oder des Grades der Härtung geeignetes Signal bereitstellen. Entfärbt sich die Farbe bei der Härtung, wird es möglich, dies in größeren Tiefen zu überwachen. Es kann sein, daß Mengen, die geringer sind als die wirksame Höchstmenge, vollkommen ausreichend oder sogar bevorzugt sind, wenn es gewünscht ist, daß das Beschichtungsgewicht dem anfangs gemessenen oder Endsignal direkt proportional ist.

[0077] Bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe ändern die Farbe, wenn der Anzeigezeitpunkt (z. B. die Verarbeitungszeit, Härtezeit usw.) erreicht wurde, sehr schnell. Die Zeit zwischen dem Einsetzen der Farbänderung und der Vollendung der Farbänderung wird als „Übergangszeit" bezeichnet. Bei Zahnabdruckmassen wird eine „typische" Verarbeitungszeit in Minuten gemessen (z. B. 0,5 bis 2 min). Ausgehend von diesem Zeitrahmen ändern bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Überwachung der Verarbeitungszeit verwendet werden, die Farbe innerhalb einer Minute, stärker bevorzugt innerhalb von 30 Sekunden. Ebenso weisen typische Zahnabdruckmassen eine Härtungszeit von 3 bis 7 Minuten auf. Ausgehend von diesem Zeitrahmen ändern bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Überwachung der Härtungszeit verwendet werden, die Farbe innerhalb von 3 Minuten, stärker bevorzugt innerhalb von 2 Minuten, am meisten bevorzugt innerhalb 1 Minute. Werden längere Anzeigezeiten überwacht, kann eine längere Übergangszeit (d. h. der Zeitraum, über welchen der die Härtung anzeigende Farbstoff eine Änderung der Farbe zeigt) toleriert werden. Bei Beschichtungszusammensetzungen ändern bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe die Farbe schnell und zeigen am meisten bevorzugt vor dem Aufwickeln des beschichteten Gegenstandes eine vollständige Farbänderung. Auf diese Weise kann eine Prüfung des beschichteten Gegenstandes „online" erfolgen.

[0078] Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Anforderungen sollte der die Härtung anzeigende Farbstoff (welcher eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein kann) in der Zusammensetzung, die gefärbt wird, löslich oder

dispergierbar sein, und bevorzugt ist er es. Ein „löslicher" die Härtung anzeigender Farbstoff, wie der Begriff hier verwendet wird, ist ein die Härtung anzeigender Farbstoff, der sich, wenn er mit der Ausgangs- oder ungehärteten Zusammensetzung (die gegebenenfalls beliebige Lösungsvermittler einschließt, z. B. Colösungsmittel oder grenzflächenaktive Mittel, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) unter den gewünschten Verwendungsbedingungen gemischt wird, unter Bildung eines homogenen gefärbten Gemisches auflöst. Solche Verwendungsbedingungen schließen die Temperatur (z. B. in dem Bereich von Temperaturen, die während der Verwendung oder der Härtung der Zusammensetzung herrschen können), die Zeit (z. B. wie lange sich die Zusammensetzung im ungehärteten Zustand befindet) und die Konzentration (z. B. die Konzentration des die Härtung anzeigenden Farbstoffes in der Zusammensetzung) ein. Ein „dispergierbarer" die Härtung anzeigender Farbstoff, wie der Begriff hier verwendet wird, ist ein die Härtung anzeigender Farbstoff, der, wenn er mit der Zusammensetzung (die gegebenenfalls beliebige Lösungsvermittler einschließt, z. B. Colösungsmittel oder grenzflächenaktive Mittel, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) unter den gewünschten Verwendungsbedingungen gemischt wird, ein makroskopisch homogenes gefärbtes Gemisch bildet. Der Farbstoff kann in Form sehr kleiner Teilchen, die in der Zusammensetzung suspendiert sind, vorliegen, d. h. ein Zweiphasensystem bilden, bei dem eine Phase aus den feinverteilten Teilchen (oft im kolloiden Größenbereich) besteht, die vollständig in einer großen Menge eines Stoffes verteilt sind, wobei die Teilchen die disperse oder innere Phase sind und die große Menge eines Stoffes die durchgehende oder äußere Phase ist. Das Farbstoffteilchen sollte klein genug sein, daß der Farbstoff das Gemisch färbt und mit der Zusammensetzung wechselwirken kann, um die Farbe wie gewünscht zu ändern. Ein für die Zwecke der Härtungsanzeige vorgeschlagener „unlöslicher" oder „nichtdispergierbarer" Farbstoff, wie der Begriff hier verwendet wird, ist ein potentiell die Härtung anzeigender Farbstoff, der, wenn er mit der Zusammensetzung (die gegebenenfalls beliebige Colösungsmittel, die in der Zusammensetzung vorhanden sind, einschließt) unter den gewünschten Verwendungsbedingungen gemischt wird, ein makroskopisch heterogenes Gemisch bildet. Ein makroskopisch heterogenes Gemisch, wie der Begriff hier verwendet wird, schließt phasengetrennte Flüssig/Flüssig-Systeme (z. B. Öl und Wasser); Zweiphasensysteme, die eine körnige oder pulvrige feste Phase in einer Flüssigkeit umfassen; und Zweiphasensysteme, die eine Suspension von großen Teilchen in einer Flüssigkeit umfassen, wobei die großen Teilchen die Zusammensetzung nicht färben oder nicht mit der Zusammensetzung wechselwirken, um die Farbe wie gewünscht zu ändern, ein.

[0079] Wie vorstehend erwähnt, kann die Zusammensetzung, die den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthält, gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete Colösungsmittel umfassen. Die Colösungsmittel können verwendet werden, um die Auflösung oder Suspendierung des die Härtung anzeigenden Farbstoffes und/oder anderer Hilfsstoffe in der Zusammensetzung zu erleichtern, das gleichmäßige Mischen der Reaktanten zu erleichtern oder die Viskosität oder Fließfähigkeit der Zusammensetzung einzustellen. Colösungsmittel, die zur Verwendung mit Siliconzusammensetzungen geeignet sind, schließen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan und Lösungsbenzin, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol und Trichlorethan, ein. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel für sichtbares Licht durchlässig. Die Zusammensetzung enthält bevorzugt weniger als etwa 70 Gew.-% Colösungsmittel, stärker bevorzugt weniger als 40 Gew.-% Colösungsmittel und am meisten bevorzugt weniger als etwa 10 Gew.-% Colösungsmittel.

[0080] Bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe sind, ohne daß eine Colösungsmittel anwesend ist, in der härtbaren Zusammensetzung löslich oder dispergierbar, stärker bevorzugt löslich. Die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit eines Farbstoffes kann, wenn nötig oder gewünscht, auf verschiedenen Wegen eingestellt werden. Ein ansonsten unlöslicher oder nicht dispergierbarer Farbstoff kann z. B. an eine andere Verbindung, die die notwendige oder gewünschte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in der Zusammensetzung aufweist, „angebunden" werden. Bevorzugt weist das angebundene Farbstoffmolekül dann die Eigenschaften beider Verbindungen auf (d. h. die härtungsanzeigenden Eigenschaften des Farbstoffes und das Löslichkeitsverhalten der anderen Verbindung). Die Anlagerung oder Anbindung kann kovalent oder ionisch sein. Wird eine ionische Anbindung verwendet, kann einem ansonsten unlöslichen kationischen oder anionischen Farbstoff z. B. ein entsprechend lösliches Anion bzw. Kation hinzugefügt werden. Das anbindende Ion kann selbst an dem härtbaren Polymer gebunden sein. In einer anderen Ausführungsform kann ein ansonsten unlöslicher neutraler Farbstoff kovalent an eine andere Komponente gebunden werden, wodurch das erhaltene größere Molekül in der Zusammensetzung löslich oder dispergierbar gemacht wird. Typischerweise kann dies erfolgen, indem der unlösliche Farbstoff an die Moleküle der Zusammensetzung angelagert wird, der Farbstoff z. B. an das härtbare Siliconpolymer angelagert wird. Natürlich kann auch ein löslicher Farbstoff an die Moleküle der Zusammensetzung angelagert werden. Dies kann in einer Situation erwünscht sein, in der es wichtig ist, daß der Farbstoff sich nicht aus der gehärteten Zusammensetzung auswäscht oder austritt (z. B. wenn die Toxizität oder ökologische Fragen von Belang sind).

[0081] Geeignete die Härtung anzeigende Farbstoffe sind in der härtbaren Zusammensetzung (die gegebenenfalls beliebige Lösungsvermittler einschließt, z. B. Colösungsmittel oder grenzflächenaktive Mittel, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) in einer Konzentration löslich oder dispergierbar, stärker bevorzugt löslich, die ausreichend ist, um die Zusammensetzung wirkungsvoll zu färben. Bevorzugt ist der die Härtung anzeigende Farbstoff in der Zusammensetzung in einer Konzentration löslich oder dispergierbar, die ausreichend ist, um die Zusammensetzung wirkungsvoll zu färben, ohne daß die Verwendung eines Colösungsmittels notwendig ist. Stärker bevorzugt ist der die Härtung anzeigende Farbstoff in einer Konzentration löslich oder dispergierbar, die dazu ausreicht, daß der Beitrag des Farbstoffes zur Farbe der Zusammensetzung leicht mit bloßem Auge (oder bei Beschichtungszusammensetzungen unter Verwendung eines geeigneten Detektionsgerätes) wahrgenommen werden kann.

[0082] Wie vorstehend erwähnt, zeigen die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, in Anwesenheit einer Verbindung mit mehreren siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, einer mehrfach-ethylenischen Verbindung und einem Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysator, wenn die vorstehend erwähnten Verbindungen unter den gewünschten Verwendungsbedingungen (d. h. Zeit, Temperatur, Konzentration in der Zusammensetzung usw.) umgesetzt werden, eine Farbänderung. Ein einfaches und effektives Verfahren zum Prüfen, ob ein bestimmter Farbstoff zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sein könnte (d. h. noch nicht die Fragen der Löslichkeit/Dispergierbarkeit berücksichtigend), umfaßt das Mischen des Farbstoffes mit den folgenden Modellverbindungen und das Beobachten, ob der Farbstoff eine Farbänderung zeigt oder nicht. Dieses Modellsystem unterscheidet sich wesentlich von den Bedingungen, die in einer härtbaren Zusammensetzung auftreten, da dieses Modellsystem keiner „Härtungs" reaktion unterliegt. Darüber hinaus, und das ist das Besondere, wird anstelle der Polymerzusammensetzung einer härtbaren Zusammensetzung ein Lösungsmittelsystem verwendet. Die Farbstoffe werden gemäß dem folgenden Prüfverfahren (nachstehend als der „Pentamethyldisiloxantest" bezeichnet) bewertet. Zuerst werden 500 µg (Mikrogramm) Farbstoff in eine 6 ml Klarglasampulle mit Schraubdeckel gefüllt. Dann werden 500 µl (Mikroliter) Dichlormethan und danach 100 µl Pentamethylsiloxan in die Ampulle pipettiert. Der Farbstoff, das Dichlormethan und das Pentamethylsiloxan werden bis zur Homogenität gemischt. Zu dieser Lösung wird eine wirksame Menge einer „Hydrosilylierungskatalysatorlösung" zugegeben. Hydrosilylierungskatalysatorlösungen und wirksame Mengen solcher Katalysatorlösungen, die zur Verwendung bei diesem Test geeignet sind, schließen die folgenden Katalysatorlösungen ein: (A) 25 µl einer Katalysatorlösung, die 25 Gew.-% eines im Handel erhältlichen Katalysators (PC075, erhältlich von der United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) in Dichlormethan umfaßt; (B) 10 µl einer im Handel erhältlichen Katalysatorlösung (PC072, erhältlich von der United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA); oder (C) 10 µl einer Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ in Toluol, wobei der Katalysator einen Komplex aus Pt^0 und 1,5 Äquivalenten (1,5 g mol pro g Atom Pt) Divinyltetramethyldisiloxan umfaßt und wobei die Lösung zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin aufweist. United Chemical Technology-Katalysatorlösungen sind in Roy Anderson, G. L. Larson und Craig Smith, Silicon Compounds Register and Review – Silicones & Silicon-Containing Polymers, 5. Aufl., Huls America Inc., Piscataway, NJ, S. 268, welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, näher beschrieben. Die Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ in Toluol ist in Vorbereitungsbeispiel 1b und den PhD-Thesen von Nicholas John William Warhurst, „Aspects of Some Divinylsiloxan Complexes of Platinum and Rhodium ", University of Sussex (März 1990), welche hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, näher beschrieben. Die Ampulle wird verschlossen, ungefähr 5 s bei Raumtemperatur (25°C) geschüttelt und die Lösung auf Farbänderung (z. B. Entfärbung) untersucht. Jene Farbstoffe, die unter diesen Bedingungen innerhalb von 24 h und bevorzugt innerhalb von weniger als etwa 10 min eine signifikante Farbänderung (z. B eine Entfärbung) zeigen, werden für geeignete Kandidaten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung gehalten (vorausgesetzt, sie weisen die gewünschte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in der Zusammensetzung, wie sie vorstehend erörtert wurde, auf). Um zu überprüfen, daß der vorstehende Test korrekt ausgeführt wurde (z. B. daß die ausgewählte Katalysatorlösung aktiv ist), kann der vorstehende Test unter Verwendung eines Farbstoffes, von welchem schon gezeigt wurde, daß er sich unter diesen Bedingungen entfärbt, wiederholt werden. Von Farbstoff Nr. 2 aus Tabelle 1a ist z. B. bekannt, daß er sich unter diesen Bedingungen in weniger als etwa 10 min entfärbt und er ist ein zur Verwendung in dieser Erfindung geeigneter Farbstoff. Tritt der Fall ein, daß der Farbstoff nicht in 500 µl Dichlormethan löslich ist, dann kann entweder weiteres Dichlormethan (d. h. ausreichend, um den Farbstoff aufzulösen) oder ein anderes Lösungsmittel, welches den Farbstoff auflösen kann und welches dahingehend geprüft wurde, daß es die vorstehend erwähnte Entfärbung des Farbstoffes Nr. 2 nicht beeinflußt, verwendet werden.

[0083] Das Ausmaß der Farbänderung, das ein die Härtung anzeigender Farbstoff im einzelnen zeigt, kann gemessen werden, indem ein Lichtspektrophotometer in Verbindung mit dem vorstehenden Test verwendet wird. Eine kleinvolumige Küvette mit kurzer Weglänge, die 500 mg Farbstoff, 500 ml Dichlormethan und 100 µl Pentamethyldisiloxan enthält, wird in das Spektralphotometer eingesetzt und ihr Absorptionsvermögen für sichtbares, nahes UV- und nahes IR-Licht gemessen. Die Weglänge (oder gegebenenfalls die Farbstoffmenge)

wird so gewählt, daß eine Extinktion von weniger als 4,0 bei λ_{max} bereitgestellt wird. Die Extinktion wird mit der einer ähnlichen Lösung, die aber je nach dem 10 oder 25 µl der vorstehend erwähnten Katalysatorlösungen enthält, und die man, wie vorstehend beschrieben, etwa 10 min entfärben ließ, verglichen. Die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, zeigen eine 10fache Verringerung der Extinktion (gemessen bei λ_{max}), wenn sie auf diese Art und Weise geprüft werden (d. h. einen Extinktionsverlust von 90%). Die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung stärker bevorzugt sind, zeigen eine 100fache Verringerung der Extinktion, wenn sie auf diese Art und Weise geprüft werden (d. h. einen Extinktionsverlust von 99%). Die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung am meisten bevorzugt sind, zeigen, wenn sie auf diese Art und Weise geprüft werden, in weniger als 5 min eine 10fache oder 100fache Verringerung der Extinktion. Der die Härtung anzeigende Farbstoff weist bei 32°C bevorzugt eine Übergangszeit zwischen dem Einsetzen der Farbänderung und der wirklichen Vollendung der Farbänderung von weniger als 3 min auf.

[0084] Ein einfaches und effektives Verfahren, um festzustellen, wo ungefähr der durch den die Härtung anzeigenden Farbstoff signalisierte Punkt zeitlich liegt, umfaßt das Mischen des Farbstoffes mit der folgenden härtbaren Modellzusammensetzung und das Beobachten, ob der Farbstoff am oder um den Zeitpunkt herum, wenn die härtbare Modellzusammensetzung sich härtet, was durch ein Laborprüfverfahren, wie die Schwingrheometrie bestimmt wird, eine Farbänderung zeigt oder nicht. Die härtbare Modellzusammensetzung enthält Verbindungen, die so ausgewählt sind, daß sie die Funktion des Katalysators, der SiH-Verbindung und der Polymerverbindung erfüllen. Die Farbstoffe werden gemäß des folgenden Prüfverfahrens bewertet. Zuerst werden ungefähr 500 µg Farbstoff in eine 6 ml-Klarglasampulle mit Schraubdeckel gefüllt. Mittels einer Pipette oder eines Tropfers wird 1 ml der Stammzusammensetzung B1 von Vorbereitungsbeispiel 2 in die Ampulle gefüllt, die Lösung wird mit einem Spatel 3 min gemischt und das Gemisch wird visuell auf Anfärbung des Harzes und allgemeine Löslichkeit des Farbstoffes untersucht. Gegebenenfalls können 1–2 Tropfen (ungefähr 0,015 bis 0,03 g) Dichlormethan zugesetzt werden, um die Löslichkeit weniger löslicher Farbstoffe zu fördern. 1 ml der Stammzusammensetzung C2 von Vorbereitungsbeispiel 2 wird in die Ampulle gefüllt und mit einem kleinen Stab gemischt. Die Zusammensetzung wird gegen einen weißen Hintergrund gehalten und visuell und manuell auf die Zeit untersucht, zu welcher die Gelierung stattfindet (was durch eine Erhöhung der Viskosität und minimale Fließfähigkeit angezeigt wird, wenn die Ampulle umgedreht wird) und auf die Zeit, zu welcher sich die Farbe ändert. Jene Farbstoffe, die die Farbänderung (z. B. Entfärbung) innerhalb der 2-fachen Gelierungszeit zeigen, gelten als Kandidaten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung. Dieses Verfahren kann mit verschiedenen Arten und Mengen von Additiven wiederholt werden, um die Zeit der Farbänderung für die beabsichtigte Verwendung einzustellen.

[0085] Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, wird derzeit angenommen, daß geeignete die Härtung anzeigende Farbstoffe jene Farbstoffe einschließen, die in Anwesenheit einer Verbindung mit silicium-gebundenem Wasserstoff und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators reduziert (z. B. katalytisch hydriert) werden, wenn die vorstehenden Verbindungen unter den gewünschten Verwendungsbedingungen (d. h. unter Berücksichtigung der Zeit, der Temperatur, der Konzentration in der Zusammensetzung usw.) umgesetzt werden. Diese Reaktionen sind äußerst schwierig im Detail zu untersuchen. Derzeit wird angenommen, daß die Reduktion des die Härtung anzeigenden Farbstoffes die Chromophore des Farbstoffes angreift, die Konjugation unterbricht und dadurch seine scheinbare Farbe verändert. Den Erfindern ist z. B. bekannt, daß 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]-imino]-2,5-cyclohexadien-1-on in Anwesenheit der Verbindung mit siliciumgebundenem Wasserstoff, die als Wasserstoffquelle fungiert, und eines Edelmetall-Hydrosilylierungskatalysators zu 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]amino]-1-phenol reduziert wird.

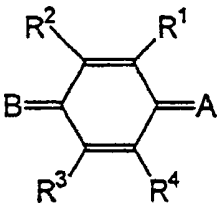
[0086] Es wird angenommen, daß es bei Farbstoffen, die die Härtung anzeigen können, eine Konkurrenz verschiedener Reaktionswege, die mit dem Organohydropolysiloxanvernetzer verbunden sind, gibt. Bei einem erstem Weg reagieren die SiH-Gruppen an dem Vernetzer mit den ungesättigten Gruppen an dem Organosiloxan, was durch den Pt-Katalysator katalysiert wird, unter Bewirkung der Hydrosilylierung. Bei einem zweiten Weg reagieren die SiH-Gruppen an dem Vernetzer mit anderen SiH-Gruppen (oder mit Protonenquellen, wie Säuren), was auch durch den Pt-Katalysator katalysiert wird, unter Bildung von Wasserstoffgas. Im allgemeinen ist der erste Weg vorherrschend, wenn die drei Bestandteile (z. B. Vinylpolymer, Organohydropolysiloxanvernetzer und Pt-Katalysator) zuerst gemischt werden. Mit fortschreitender Reaktion fällt die Konzentration an ungesättigten Gruppen in Bezug auf die im allgemeinen reichlicheren SiH-Gruppen dramatisch ab und der Reaktionsweg beginnt, die Wasserstoffgasproduktion zu bevorzugen. Es wird angenommen, daß das Wasserstoffgas bestimmte (und vielleicht alle) die Härtung anzeigenden Farbstoffe der vorliegenden Erfindung in Anwesenheit des Pt-Katalysators (durch katalytische Hydrierung) reduziert, was zu einer Änderung der Farbe des Farbstoffes führt. Es wird auch angenommen, daß die Neigung des Farbstoffes dazu, reduziert zu werden, eine starke Auswirkung auf den Zeitpunkt der Farbänderung (d. h. in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Hydrosi-

lylierungshärtungsreaktion) hat. Farbstoffe, die sehr leicht reduziert werden (was z. B. die cyclische Voltammetrie anzeigt) werden im allgemeinen eher reagieren und die Farbe ändern als Farbstoffe, die weniger leicht reduziert werden. Andere Faktoren, wie das Verhältnis zwischen SiH-Gruppen und ungesättigten Gruppen und/oder die Anwesenheit von Hilfsstoffen beeinflussen die relativen Geschwindigkeiten der Hydrosilylierung und Wasserstoffproduktion. Auf diesem Weg kann die Farbänderung eingestellt werden, so daß sie mit dem gewünschten Punkt bei der Härtungsreaktion zusammenfällt.

[0087] Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können anhand ihrer reduzierbaren Chromophor in mehrere Sammelgruppen unterteilt werden. Typische Beispiele für diese Gruppen schließen Indoanilinfarbstoffe, Indophenolfarbstoffe, Chinonmonoiminfarbstoffe, Chinondiiminfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe (ein Hybrid aus einem echten Cyaninfarbstoff und einem echten Oxonolfarbstoff), Cyclohexadienonfarbstoffe, Iminocyclohexadienonfarbstoffe, Imidazolylidincyclohexadienonfarbstoffe, Dihydronaphthalenonfarbstoffe, Iminodihydronaphthalinonfarbstoffe, Imidazolylidindihydronaphthalinonfarbstoffe, Cyclohexadieniminfarbstoffe, Sulfonfarbstoffe, die arylsubstituierte Bis(trifluormethylsulfonyl)hexatrienylfarbstoffe, arylsubstituierte Bis(trifluormethylsulfonyl)butadienylfarbstoffe, arylsubstituierte Bis(fluorsulfonyl)-hexatrienylfarbstoffe und arylsubstituierte Bis(fluorsulfonyl)butadienylfarbstoffe einschließen, Oxazolonfarbstoffe und ionische Farbstoffe, die kationische Farbstoffe, anionische (z. B. Oxonol-) Farbstoffe einschließen, und Betainfarbstoffe ein. Unter einem „kationischen Farbstoff" ist ein ionischer Farbstoff mit einem kationischen Chromophor zu verstehen. Unter einem „anionischen Farbstoff" ist ein ionischer Farbstoff mit einem anionischen Chromophor zu verstehen. Es wird nun angenommen, daß neutrale Azofarbstoffe und Antrachinonfarbstoffe, welche den vorstehend beschriebenen Pentamethyldisiloxantest nicht bestehen, zur Verwendung in der vorstehenden Erfindung nicht geeignet sind.

[0088] Wie es auf diesem Gebiet selbstverständlich ist, ist eine Substitution nicht nur zugelassen, sondern oft ratsam. Um die Diskussion zu vereinfachen und eine bestimmte, durch das ganze Dokument hindurch verwendete Terminologie vorzugeben, werden die Begriffe „Rest" und „Einheit" verwendet, um zwischen chemischen Spezies zu unterscheiden, die eine Substitution zulassen oder die substituiert sein können (Rest), und jenen, die keine Substitution zulassen oder nicht substituiert sein können. Wird der Begriff „Rest" zum Beschreiben eines chemischen Substituenten verwendet, schließt das beschriebene chemische Material daher den Grundrest und den Rest mit einer herkömmlichen Substitution ein. Wird der Begriff „Einheit" zum Beschreiben einer chemischen Verbindung oder eines Substituenten verwendet, soll nur ein unsubstituiertes chemisches Material eingeschlossen sein. Der Ausdruck „Alkylrest" soll z. B. nicht nur reine offenkettige, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoff-Alkylsubstituenten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, Cyclohexyl-, Adamantyl-, Octadecylgruppen und dergleichen einschließen, sondern auch Alkylsubstituenten, die weitere auf dem Fachgebiet bekannte Substituenten tragen (z. B. silicium-substituierte, Sauerstoff-substituierte usw.). Andererseits ist der Ausdruck „Alkyleinheit" darauf beschränkt, nur reine offenkettige, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoff-Alkylsubstituenten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, Cyclohexyl-, Adamantyl-, Octadecylgruppen und dergleichen einzuschließen. Ein „kohlenwasserstoffhaltiger Rest", wie der Begriff hier verwendet wird, soll hier nicht nur reine offenkettige, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffsubstituenten einschließen, sondern auch Kohlenwasserstoffsubstituenten, die weitere auf dem Fachgebiet bekannte Substituenten tragen (z. B. silicium-substituierte, sauerstoff-substituierte usw.), und/oder die durch ein von Kohlenstoff verschiedenes Heteroatom (z. B. Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium) mit der Grundverbindung verknüpft sind.

[0089] Eine Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende allgemeine Formel (F11) wiedergegeben werden:



wobei:
die Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, die Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem

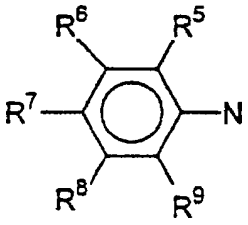
C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest und einem Carboxamidrest (-C(O)NR^1R^2) ausgewählt sind, und wobei R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten Ringes verbunden sein können, z. B. können R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein oder eine solche sein; die Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählt sind, und wobei die Reste R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ringes verbunden sein können, z. B. können R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein; die Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, t-Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, t-Butoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom ausgewählt sind, und wobei R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein können;

A O, S oder NR_{22} ist, wobei

R^{22} ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, R^{22} bevorzugt ein aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest und einem substituierten Sulfonylrest ausgewählter Rest ist; R^{22} stärker bevorzugt aus einem Wasserstoffatom und -$SO_2C_6H_5$- ausgewählt ist; und

B ein beliebiger Rest ist, der eine erweiterte Konjugation bereitstellen kann, wodurch der Farbstoff befähigt wird, Strahlung des sichtbaren, nahen UV- oder nahen IR-Bereiches zu absorbieren, und der Reste der Formeln D, E, F, H oder J einschließt, wobei

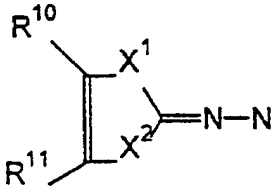
D die Formel (F12):



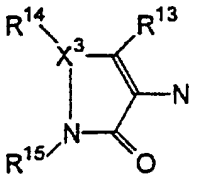
aufweist, wobei:

die Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, die Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest, einer Morpholinogruppe und einem Alkylamidorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten Ringes verbunden sein können, z. B. können R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 durch eine -C_4H_4- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine solche sein; die Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)-aminorest, einer Morpholinogruppe und einem Alkylamidorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ringes verbunden sein können; die Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einer Benzyloxygruppe, einer Naphthyloxygruppe, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem N,N-Dialkylaminorest, einem N-Alkyl-N-arylaminorest, -N(Et)[$((CH_3)_3C)_2(CH_3)_1SiOCH_2CH_2$], einem Chloratom, einem Bromatom, einer Morpholinogruppe und einem Alkylamidorest ausgewählt sind, und wobei R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine solche sein können;

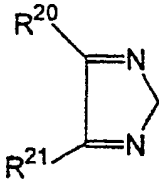
E die Formel (F13):



aufweist, wobei:
X^1 $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O ist, X^1 stärker bevorzugt S oder O ist, X^1 am meisten bevorzugt S ist;
$X^2C(R^{12})_2$, S, NR oder O ist, X stärker bevorzugt $C(R^{12})_2$ oder NR^{12} ist, X am meisten bevorzugt NR^{12} ist; und die Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, die Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_1-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählt sind und wobei R^{10} und R^{11} unter Bildung eines Ringes verbunden oder ein solcher sein können; die Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählt sind, und wobei R^{10} und R^{11} unter Bildung eines Ringes verbunden oder ein solcher sein können; die Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} durch eine $-C_4H_4-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C_3H_3N$-Einheit verbunden oder eine solche sein können;
F die Formel (F14):

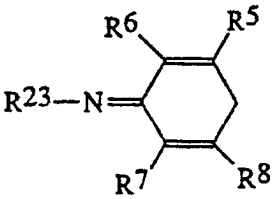


aufweist, wobei:
X^3 N oder CR^{16} ist; und
die Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)-aminorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest und einem C_2-C_{10}-Alkenylrest ausgewählt sind; und die Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest und einer Phenylgruppe ausgewählt sind;
H die Formel (F16):



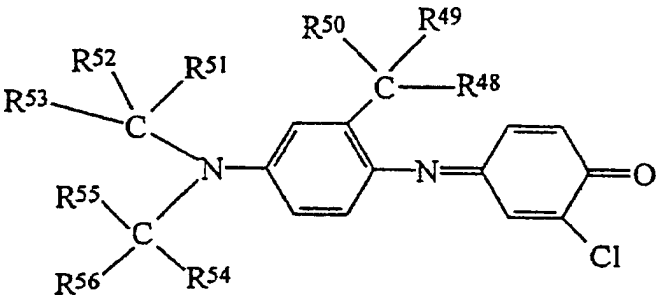
aufweist, wobei:
die Reste R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, und wobei R^{20} und R^{21} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^{20} und R^{21} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest, einer Morpholino- und einer Furylgruppe ausgewählt sind, und wobei R^{20} und R^{21} unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten Ringes verbunden oder ein solcher sein können; die Reste R^{20} und R^{21} stärker bevorzugt unabhängig voneinander

ander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_6-C_{10}-Aryloxyrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest und einer 2-Furylgruppe ausgewählt sind; und die Reste R^{20} und R^{21} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einer Benzyloxy-, Naphthyloxygruppe, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einer Diethylamino-, Dimethylaminogruppe, einem Chloratom, einem Bromatom, einer Morpholino-, Acetamido- und 2-Furylgruppe ausgewählt sind;
J die Formel (F17):



aufweist, wobei:
die Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest, einer Morpholinogruppe und einem Alkylamidorest ausgewählt sind, und wobei R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 unter Bildung eines Ringes verbunden sein können, z. B. können R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 durch eine $-C_4H_4-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C_3H_3N-$Einheit verbunden oder eine solche sein; die Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einer Morpholinogruppe und einer Acetamidogruppe ausgewählt sind, und wobei R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 unter Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes verbunden sein können; die Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einer Benzyloxygruppe, einer Naphthyloxygruppe, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem N,N-Dialkylaminorest, einem N-Alkyl-N-arylaminorest, einem Chloratom, einem Bromatom, einer Morpholinogruppe und einer Acetamidogruppe ausgewählt sind, und wobei R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 durch eine $-C_4H_4-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C_3H_3N-$Einheit verbunden oder eine solche sein können; und
R^{23} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, R^{23} bevorzugt ein aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest und substituierten Sulfonylresten ausgewählter Rest ist, R^{23} stärker bevorzugt aus einem Wasserstoffatom und $-SO_2C_6H_5$ ausgewählt ist.

[0090] Ein besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel



wiedergegeben, wobei R^{48}, R^{48} und R^{50} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, ausgewählt sind.

[0091] R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} sind unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom und

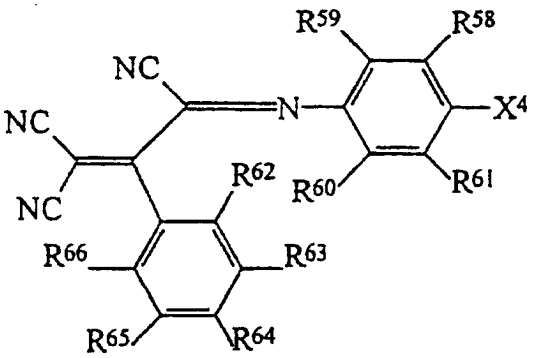
einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, ausgewählt. Gegebenenfalls können zwei beliebige der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} unter Bildung eines alicyclischen oder aromatischen Ringes verbunden sein.

[0092] Bevorzugt sind mindestens vier und stärker bevorzugt mindestens sechs der Reste R^{48}, R^{49}, R^{50}, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} ein Wasserstoffatom.

[0093] Stärker bevorzugt sind R^{48}, R^{49} und R^{50} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest und einem Halogenatom ausgewählt, und R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} sind unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom und einem Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoresten substituiert ist, ausgewählt.

[0094] Am meisten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56}
- $CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$
- $CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$
- $CH_2OC(O)C(CH_3)_3$
- $CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$
- CH_2Cl
- $CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$
- $CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$.

[0095] Ein anderer besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel



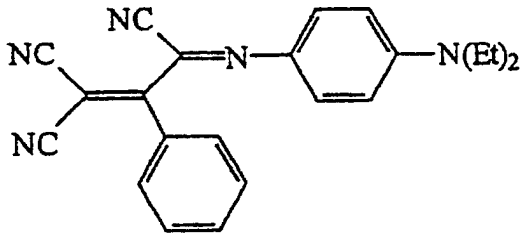
wiedergegeben, wobei X^4 N-$R^{67}R^{68}$, O-R^{69}, S-R^{70} oder $CR^{71}R^{72}R^{73}$ ist und wobei R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65} und R^{66} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest ausgewählt sind, und R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest ausgewählt sind.

[0096] Bevorzugt sind mindestens vier und stärker bevorzugt mindestens sechs der Reste R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65} und R^{66} ein Wasserstoffatom.

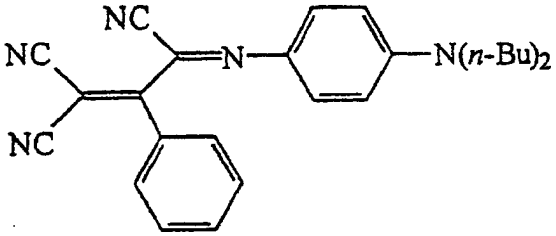
[0097] Stärker bevorzugt sind R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom und einem Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoresten substituiert ist, ausgewählt.

[0098] Am meisten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73}
- $CH_2CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$
- $CH_2CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$
- $CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)_3$
- $CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$
- CH_2CH_2Cl
- $CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$
- $CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$.

[0099] Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Formel weisen die Struktur

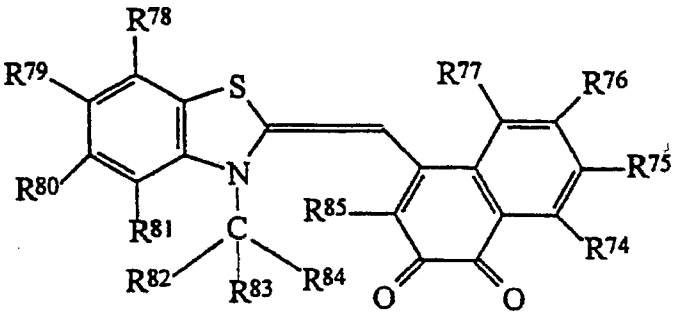


oder



auf.

[0100] Ein anderer besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel



wiedergegeben, wobei R^{74}, R^{75}, R^{76}, R^{77}, R^{78}, R^{79}, R^{80}, R^{81} und R^{85} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest ausgewählt sind, und R^{82}, R^{83} und R^{84} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest ausgewählt sind.

[0101] Bevorzugt sind mindestens vier und stärker bevorzugt mindestens sechs der Reste R^{74}, R^{75}, R^{76}, R^{77}, R^{78}, R^{79}, R^{80}, R^{81} und R^{85} ein Wasserstoffatom.

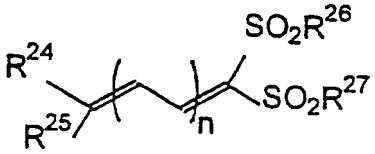
[0102] Stärker bevorzugt sind R^{82}, R^{83} und R^{84} unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom und einem Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoresten substituiert ist, ausgewählt.

[0103] Am meisten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{82}, R^{83} und R^{84}
- $CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$
- $CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$
- $CH_2OC(O)C(CH_3)_3$
- $CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_2)_2C(CH_3)_3$
- CH_2Cl
- $CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$
- $CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$.

[0104] Dem Durchschnittsfachmann wird klar sein, daß eine weitere Substitution von Alkylresten, die nicht in den Teil des Moleküls mit konjugierten Elektronen einbezogen sind, logische Punkte für die Veränderung oder Verbesserung physikalischer Eigenschaften des Moleküls, wie Kristallinität, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Giftigkeit oder biologische Wirksamkeit usw., sind. Eine solche Substitution kann erfolgen, ohne daß die wesentli-

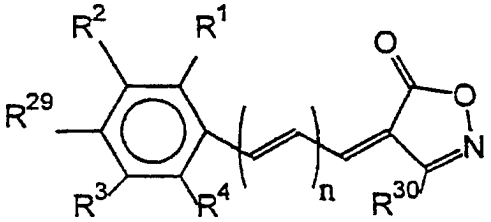
chen Eigenschaften des Moleküls, wie eines Farbstoffes, verloren gehen, d. h. er wird noch eine Farbe und Neigung zum Entfärben aufweisen, die dieselbe oder eine gegenüber der Farbe und dem Entfärbungsverhalten der Kernfarbstoffstruktur etwas veränderte ist.

[0105] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende allgemeine Formel (F18) wiedergegeben werden:



wobei:
die Reste R^{24} und R^{25} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{24} und R^{25} ein substituierter Aryl-, Aminoaryl- oder heterocyclischer Rest ist oder einen solchen enthält; die Reste R^{24} und R^{25} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählt sind; die Reste R^{24} und R^{25} stärker bevorzugt jeweils ein C_6-C_{18}-Aminoarylrest sind;
die Reste R^{26} und R^{27} unabhängig voneinander jeweils ein $-(CF_2)_mF$-Rest sind, wobei m eine Zahl zwischen 0 und 20 ist, m stärker bevorzugt eine Zahl zwischen 0 und 10 ist, m am meisten bevorzugt 0 oder 1 ist; und
n eine ganze Zahl ist, die bevorzugt kleiner als 5 ist, wobei n stärker bevorzugt 1 oder 2 ist.

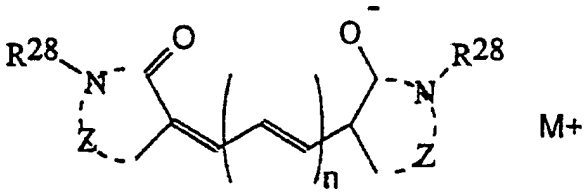
[0106] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende allgemeine Formel (F19) wiedergegeben werden:



wobei:
die Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind; die Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest und einem Carboxamidrest ($-C(O)NR^1R^2$) ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4 oder R^{29} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4 oder R^{29} unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ringes verbunden sein können; die Reste R^1, R^2, R^4 und R^{29} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom ausgewählt sind;
R^{30} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist; R^{30} bevorzugt ein unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählter Rest ist; R^{30} stärker bevorzugt ein unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-

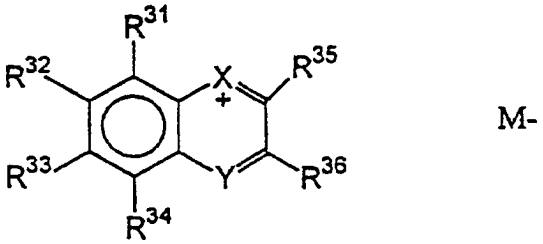
rest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählter Rest ist; und R^{30} am meisten bevorzugt aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest und einem C_6-C_{10}-Arylrest ausgewählt ist;
n eine ganze Zahl ist, die bevorzugt kleiner als 5 ist, wobei n stärker bevorzugt 1 oder 2 ist.

[0107] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen, schließt anionische Oxonolfarbstoffe mit der folgenden allgemeinen Formel (F20) ein:



wobei:
Z für die zur Vervollständigung eines substituierten oder unsubstituierten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringes notwendigen Nichtmetallatome steht, wobei die Nichtmetallatome bevorzugt aus O, N, C und S ausgewählt sind;
der Rest R^{28} unabhängig jeweils ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist; R^{28} bevorzugt unabhängig jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest und einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest ausgewählt ist; R^{28} stärker bevorzugt unabhängig jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest und einem C_2-C_{10}-Alkenylrest ausgewählt ist;
n eine ganze Zahl ist, die bevorzugt kleiner als 5, stärker bevorzugt 1 oder 2 ist; und wobei
M+ aus beliebigen geeigneten Kationen ausgewählt ist, die ein Natriumion, ein Triethylammoniumion und dergleichen einschließen.

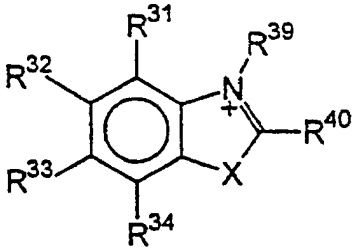
[0108] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden allgemeinen Formel (F30) ein:



wobei:
die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind; die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest und einem Carboxyamidrest (-C(O)NR^1R^2) ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} unter Bildung eines 5- bis 8-gliedrigen Ringes verbunden sein können; und die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom ausgewählt sind, und wobei R^{33} und R^{34} durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein können;
R^{35} und R^{36} die vorstehend für R^{33} und R^{34} angegebene Bedeutung haben;
X O, S oder NR^{37} ist;

Y N oder CR^{38} ist:
R^{37} und R^{38} die vorstehend für R^{33} angegebene Bedeutung haben; und wobei
M– ein beliebiges geeignetes Anion ist.

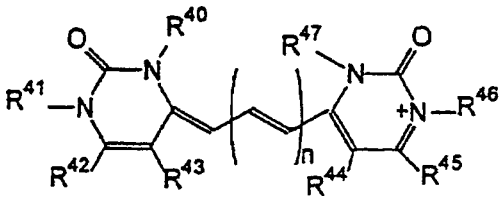
[0109] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden allgemeinen Formel (F31) ein.



M-

wobei:
die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind; die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest und einem Carboxyamidrest (-C(O)NR^1R^2) ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} stärker bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkylrest, einem C_1-C_{10}-Alkoxyrest, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest ausgewählt sind, und wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} unter Bildung eines 5- bis 8-gliedrigen Ringes verbunden sein können; und die Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} am meisten bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{10}-Arylrest, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom ausgewählt sind, und wobei R^{33} und R^{34} durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein können;
R^{39} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, R^{39} bevorzugt unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählt ist;
R^{40} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, R^{40} bevorzugt aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest, einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest und einem Carboxyamidrest ausgewählt ist;
X C=R^{48}, $C(R^{38})_2$, O, S oder NR^{37} ist, X stärker bevorzugt C=R^{48}, $C(R^{38})_2$ oder S ist,
wobei
R^{37} die vorstehend für R^{39} angegebene Bedeutung hat,
R^{38} die vorstehend für R^{40} angegebene Bedeutung hat,
R^{48} eine Oxogruppe, ein zweiwertiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein zweiwertiger heterocyclischer Rest ist, wobei R^{48} und R^{34} unter Bildung eines ungesättigten Ringes verbunden sein können, R^{48} und R^{34} können z. B. durch eine -C_3H_3- Einheit verbunden sein, und wobei R^{37} und R^{34} unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten Ringes verbunden sein können; und wobei
M– ein beliebiges geeignetes Anion ist.

[0110] Eine andere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden allgemeinen Formel (F32) ein:



M-

wobei:
die Reste R^{42} bis R^{45} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind; die Reste R^{42} bis R^{45} bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_1-C_{20}-Alkoxyrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählt sind;
die Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind; die Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47}bevorzugt unabhängig voneinander jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest, einem C_3-C_{18}-Cycloalkylrest, einem C_6-C_{18}-Arylrest, einem C_6-C_{18}-Aryloxyrest, einem C_6-C_{18}-Hydroxyarylrest, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxyrest, einem C_6-C_{18}-Carboxyarylrest, einem C_2-C_{18}-Alkenylrest, einem C_1-C_{20}-Alkylaminorest, einem C_6-C_{18}-Arylaminorest, einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest und einem C_2-C_{20}-Di(kohlenwasserstoff)aminorest ausgewählt sind, wobei zwei beliebige benachbarte Reste R^{41} bis R^{43} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können, und wobei R^{44} und R^{45} unter Bildung eines Ringes verbunden sein können; R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} stärker bevorzugt Methylgruppen und R^{42} bis R^{45} Wasserstoffatome sind;
n eine ganze Zahl ist, die bevorzugt kleiner als 5, stärker bevorzugt 1, 2 oder 3 ist; und wobei
M– ein beliebiges geeignetes Anion ist.

[0111] Die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zu Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen neutrale Farbstoffe, wie:
4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)-phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2-methyl-4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dibrom-4-[(2,4-dibromphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,3,5-Trichlor-4-[(2,4,6-trichlorphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-phenyl-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethoxy-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Bis[1,1-(dimethyl)ethyl]-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-yliden]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-imin; Mono[(3-methyl-2-(3H)-benzothiazolyliden)hydrazono]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion; 4-[(3-Chlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on;
4-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on; 3-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-2,5-dihydro-4,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-2-on; 4-(Phenylsulfonyl)imino-1-[4-[(phenylsulfonyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenyl]-2,5-cyclohexadien; 4-[6,6-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3,5-hexatrienyl]-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2-ethoxy-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,5-dimethoxy-N,N-dimethylbenzolamin; 9-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,3,6,7-tetra-

hydro-(1H,5H)-benzo[ij]chinolizin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,6-N,N-tetramethylbenzolamin; 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin; 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid); 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5-(4H)-oxazolon; anionischen Farbstoffen mit folgenden Anionen: 5-[5-(1,3-Diethylhexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadienyliden]-1,3-diethyl-2,4,6-(1H, 3H,5H)-pyrimidentrion; und kationischen Farbstoffen mit folgenden Kationen oder mit den Kationen der folgenden kationischen Farbstoffe: 3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium; 3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-[bis(2-chlorethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-benzothiazolium; 3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)phenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium; 3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium; CAS 12221-40-8; CAS 12270-14-3; CAS 12221-31-7; CAS 12221-34-0; 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium; 2-[4,4-Bis(4-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium; 4-[4,4-Bis[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium; 2-[4,4-Bis[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethyl-naphtho[2,1-d]thiazolium; 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-phenyl-3-methylchinoxalinium; 2-[3-(5-Chlor-l,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinolinium; 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium; 2-[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]-1-ethylbenz[cd]indolium; 2-[p-(Dimethylamino)styryl]-1,3-dimethylchinoxalinium; 2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinoxalinium; C. I. Basic Blue 40; 2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium; C. I. Basic Blue 42; C. I. Basic Blue 53; 5-Chlor-2-[5-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1,3-pentadienyl]-1,3,3-timethyl-(3H)-indolium; Basic Blue 142; 2-[2-(9-Ethyl-(9H)-carbazol-3-yl)ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenylethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 2-[2-(2,3-Dihydro-1-methyl-2-phenyl-(1H)-indol-3-yl)-2-(2-methylphenyl)ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 4-[5-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-4(1H)-pyrimidinyliden)-1,3-pentadienyl]-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxopyrimidinium;
2-[[3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)methyl]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]methyl]-1,3,3-trimethyl-(3H)-indolium; 2-[2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-(3H)-indolium; 3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1,2-dimethyl-(3H)-indolium; 3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1-methyl-2-phenyl-(3H)-indolium; 2-[2-[2-Chlor-4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; C. I. Basic Violet 22; C. I. Basic Red 15; 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; 2-[2-[4-(Dimethylamino)-2-ethoxyphenyl]-ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium und 2-[1-Cyano-4,4-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1,3,3-timethyl-(3H)-indolium ein.

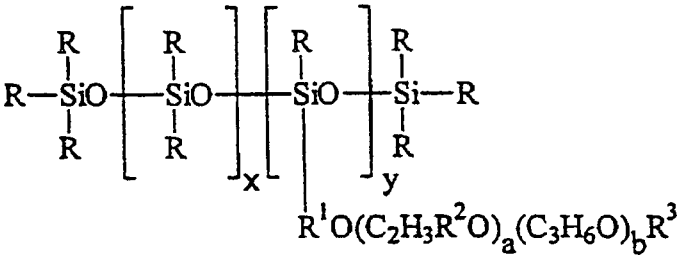
[0112] Farbstoffe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung derzeit besonders bevorzugt sind, schließen 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]-imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin; 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid); 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5(4H)-oxazolon ein.

[0113] Um den Zusammenhang zwischen der Farbänderung und dem Grad der Härtung zu modifizieren, kann eine Vielzahl von Hilfsstoffen verwendet werden. Diese Hilfsstoffe werden den ursprünglichen Zusammensetzungen dieser Erfindung im allgemeinen in einer Menge zugesetzt, die dazu geeignet ist, die gewünschten Wechselbeziehungen zu erhalten. Einige geeignete Klassen von Anzeigehilfsstoffen schließen Quellen für aktive Protonen, wie Alkohole, Säuren und Wasser, ein. In einer anderen Ausführungsform kann auch eine Vielfalt von Hydrosilylierungsinhibitoren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, als Hilfsstoffe dienen, wie acetylenische Alkohole; bestimmte polyolefinische Siloxane, Pyridin, Acrylnitril, organische Phosphine und Phosphite, ungesättigte Amide, Alkylfumarate, Alkylmaleate und dergleichen.

[0114] Wie vorstehend erwähnt, kann die Zusammensetzung, die den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthält, gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete Lösungsvermittler (z. B. grenzflächenaktive Mittel) enthalten. Die grenzflächenaktiven Mittel können verwendet werden, um die Auflösung oder Dispergierung des die Här-

tung anzeigenden Farbstoffes und/oder anderer Bestandteile in der Zusammensetzung zu fördern oder aufrechtzuerhalten, das gleichmäßige Mischen der Reaktanten zu fördern oder die Viskosität oder Fließfähigkeit der Zusammensetzung einzustellen. Das grenzflächenaktive Mittel kann auch dazu verwendet werden, das Oberflächenbenetzungsverhalten der Zusammensetzung zu modifizieren. Das grenzflächenaktive Mittel kann insbesondere dann erwünscht sein, wenn die Zusammensetzung einen Füllstoff umfaßt. Grenzflächenaktive Mittel, die zur Verwendung mit Siliconzusammensetzungen geeignet sind, schließen grenzflächenaktive Mittel ein, die aus ethoxylierten nichtionischen grenzflächenaktiven Mitteln und kationischen oder amphoteren fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mitteln ausgewählt sind, wie jene, die in US-Patent Nr. 4,657,959 (Bryan et al.), welches hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, offenbart sind, ein. Bevorzugte grenzflächenaktive Mittel enthalten ein oder mehrere solubilisierende Gruppen (z. B. ein oder mehrere Siloxangruppen, kohlenwasserstoffhaltige Reste oder Perfluoralkylreste), welche das grenzflächenaktive Mittel in der Siliconzusammensetzung löslich oder dispergierbar machen.

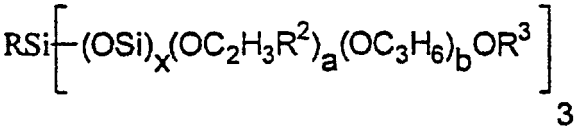
[0115] Eine bevorzugte Klasse von ethoxylierten grenzflächenaktiven Mitteln, die eine solubilisierende Siloxangruppe enthalten, weist die durchschnittliche Formel



I

auf, wobei R unabhängig jeweils ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoff-en-Rest ist, R^2 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxyniederalkylrest ist, R^3 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist; x, a und b unabhängig voneinander größer oder gleich 0 sind; und y unabhängig größer oder gleich 1 ist. In den Verbindungen der Formel I ist R bevorzugt eine Methylgruppe, R^1 eine Methylen- ($-CH_2-$), Ethylen- ($-CH_2CH_2-$), Propylen- ($-CH_2CH_2CH_2-$) oder Butylengruppe ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 100, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine Zahl von 5 bis 300 und b eine Zahl von 0 bis 300; ist R stärker bevorzugt eine Methylgruppe, R^1 eine Ethylen- oder Propylengruppe, R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 80, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine Zahl von 5 bis 200 und b eine Zahl von 0 bis 200; ist R am meisten bevorzugt eine Methylgruppe, R^1 eine Propylengruppe, R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 60, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine solche Zahl, daß das Produkt von y und a 0 bis 200 ist, und b eine solche Zahl, daß das Produkt von y und b 0 bis 200 ist, und die Summe aus dem Produkt von a und y und dem Produkt von b und y 5 bis 200 ist.

[0116] Eine andere bevorzugte Klasse von ethoxylierten grenzflächenaktiven Mitteln weist die durchschnittliche Formel

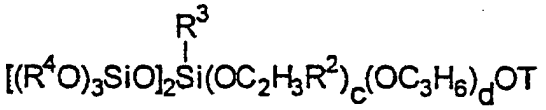


II

auf, wobei R, R^2, R^3, x, a und b die vorstehend für Formel I angegebene Bedeutung haben. In den Verbindungen der Formel II sind R und R^3 bevorzugt $-CH_3$, ist R^2 ein Wasserstoffatom, a 5 bis 20 und b 0.

[0117] Die vorstehenden ethoxylierten grenzflächenaktiven Mittel der Formeln I und II sind in der Produktliteratur der Union Carbide Corp. („Silwet Surfactants" vom August 1992; „Organomodified Oils [OMO]" vom April 1982; „UCAR-SIL EPS Silicon Hydrophilic Finish" vom März 1984 und erhältlich von der OSi Specialties Inc., Danbury, CT) und in den US-Patenten Nr. 3,505,377, 3,980,688 und 4,431,789, deren Offenbarungen hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben. Einige solcher ethoxylierten grenzflächenaktiven Mittel sind von der OSi Specialties Inc. als „SILWET" grenzflächenaktive Copolymere erhältlich. Bevorzugte SILWET grenzflächenaktive Copolymere schließen SILWET L-77, L-7607, L-7630, L-7002 und L-7200 ein.

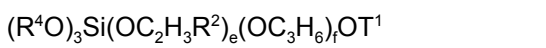
[0118] Eine weitere bevorzugte Klasse von ethoxylierten grenzflächenaktiven Mitteln weist die durchschnittliche Formel



III

auf, wobei R^2 und R^3 die vorstehend für Formel I angegebene Bedeutung haben, der Rest R^4 unabhängig jeweils ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, mit der Maßgabe, daß wenigstens ein Großteil der Reste R^4 sterisch gehinderte Alkylreste mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen sind, c mindestens 4 ist, d größer oder gleich 0 ist und T ein Wasserstoffatom, ein einwertiger Alkyl- oder Alkenylrest oder ein Rest der Formel $-Si(R^3)_2[OSi(OR^4)_3]_2$ ist. Bevorzugt ist R^2 in Verbindungen der Formel III ein Wasserstoffatom, sind R^3 und T $-CH_3$, ist R^4 eine sec-Butylgruppe, ist c 5 oder mehr und ist d 0. Typische ethoxylierte grenzflächenaktive Mittel der Formel III sind in der Produktliteratur der Olin Corp. („Silicate ClusterÔ Fluids") und in den US-Patenten Nr. 4,160,776, 4,226,794 und 4,337,168, deren Offenbarungen hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben. Wenigstens ein solches grenzflächenaktives Mittel ist als Versuchsmaterial von der Olin Corp. erhältlich als eine polyethoxylierte Silicatclusterverbindung „SILFAC", die die Versuchsbezeichnung „SILFAC 12M" trägt.

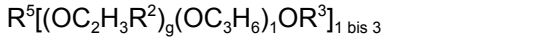
[0119] Eine weitere bevorzugte Klasse von ethoxylierten grenzflächenaktiven Mitteln weist die durchschnittliche Formel



IV

auf, wobei R^2 und R^4 die vorstehend für Formel III angegebene Bedeutung haben, e mindestens 4 ist, f größer oder gleich 0 ist und T^1 ein Wasserstoffatom, ein einwertiger Alkyl- oder Alkenylrest oder ein Rest der Formel $-Si(OR^4)_3$ ist. Die Herstellung dieser ethoxylierten grenzflächenaktiven Mittel ist in US-Patent Nr. 4,657,959 beschrieben. Bevorzugt ist R^2 in Verbindungen der Formel IV ein Wasserstoffatom, ist R^4 eine sec-Butylgruppe, ist e 10 bis 20, ist f 0, und ist T^1 -Si(sec-butoxy)$_3$.

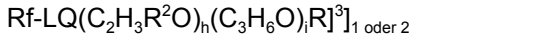
[0120] Geeignete ethoxylierte grenzflächenaktive Mittel, die solubilisierende Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, sind in der „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage, „Surfactants and Detersive Systems", 22 (1983), S. 360–377, deren Öffenbarung hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, dargestellt. Eine bevorzugte Klasse solcher ethoxylierter grenzflächenaktiver Mittel weist die durchschnittliche Formel



V

auf, wobei R^2 und R^3 die vorstehend für Formel I angegebenen Bedeutung haben, R^5 ein gesättigter oder ungesättigter Alkyl- oder Alkylphenylrest mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen ist, g eine Zahl von 0 bis 100 ist, 1 eine Zahl von 0 bis 100 ist und die Summe aus g und 1 mindestens 3 ist.

[0121] Geeignete ethoxylierte grentflächenaktive Mittel, die solubilisierende Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in US-Patent Nr. 2,915,544, dessen Offenbarung hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben. Eine bevorzugte Klasse solcher ethoxylierter grenzflächenaktiver Mittel weist die durchschnittliche Formel



VI

auf, wobei R^2 und R^3 die vorstehend für Formel I angegebenen Bedeutung haben, Rf ein fluorierter, einwertiger oder zweiwertiger, aliphatischer, bevorzugt gesättigter organischer Rest ist, der mindestens 4 Kohlenstoffatome und bevorzugt eine Perfluormethylendgruppe enthält, Q ein mehrwertiger (z. B. zweiwertiger) verknüpfender Kohlenwasserstoff-ylen-Rest (z. B. $-C_2H_4-$ oder SO_2NR-, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung hat) ist, h größer oder gleich 1 ist und i größer oder gleich 0 ist.

[0122] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete grenzflächenaktive Mittel kann auch ein kationisches oder amphoteres fluorhaltiges grenzflächenaktives Mittel sein. Solche fluorhaltige grenzflächenaktiven Mittel enthalten mindestens eine solubilisierende Perfluoralkylgruppe Rf, wobei Rf die vorstehend für Formel VI angegebene Bedeutung hat. Das kationische fluorhaltige grenzflächenaktive Mittel enthält mindestens eine kationenerzeugende Gruppe, welche der Rest einer Base ist, die in Wasser bei 25°C eine Dissoziationskonstante von mindestens etwa 10^{-6} aufweist. Das amphotere fluorhaltige grenzflächenaktive Mittel enthält mindestens eine solche kationenerzeugende Gruppe und mindestens eine anionenerzeugende Gruppe, welche der Rest einer Säure ist, die in Wasser bei 25°C eine Dissoziationskonstante von mindestens etwa 10^{-6} aufweist. Geeignete fluorhaltige grenzflächenaktive Mittel sind z. B. in US-Patent Nr. 4,484,990, dessen Offenbarung hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben.

[0123] Andere geeignete solubilisierende oder Netzmittel schließen Stoffe, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid ein. Geeignete solcher Stoffe weisen die durchschnittliche Formel

$$R^1O(C_2H_3R^2O)_j(C_3H_6O)_kR^3 \qquad VII$$

auf, wobei
R^2 die vorstehend für Formel I angegebene Bedeutung hat,
R^1 und R^3 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest sind, wobei R^2 bevorzugt ein Wasserstoffatom ist und R^1 und R^3 jeweils aus einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkylrest und einem C_1-C_{20}-Alkylphenylrest ausgewählt sind, wobei R^1 und R^2 stärker bevorzugt jeweils ein Wasserstoffatom sind;
j eine Zahl mit einem mittleren Wert zwischen 0 und 25 ist, j stärker bevorzugt eine Zahl mit einem mittleren Wert zwischen 5 und 15 ist;
k eine Zahl mit einem mittleren Wert zwischen 0 und 100 ist, k stärker bevorzugt eine Zahl mit einem mittleren Wert von 0 ist; und wobei
die Summe aus j und k mindestens 3 ist.

[0124] Bevorzugte Netzmittel dieser Klasse schließen hydroxy-terminiertes Polyethylenoxid, hydroxy-terminiertes Polypropylenoxid und hydroxy-terminierte Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid (auch als Polyethylenglycole, Polypropylenglycole und Copolymere davon bekannt) ein.

[0125] Die Zusammensetzung der Erfindung kann in Form einer Beschichtung auf einem Substrat oder in Form einer Zahnabdruckmasse vorliegen.

[0126] Die Zusammensetzung zeigt beim Härten bevorzugt eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten.

[0127] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung, umfassend die Schritte:
Mischen einer mehrfach-ethylenischen Verbindung; einer Vernetzerverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält; eines Hydrosilylierungskatalysators und eines die Härtung anzeigenden Farbstoffes, der bei 25°C innerhalb von etwa 10 min eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffes, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilylierungskatalysatorlösung, die zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden; und
Beobachten der Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung bevor, die Härtungsreaktion ausgeführt wird, eine erste Farbe und eine zweite Farbe, nachdem die Härtungsreaktion ausgeführt wurde, aufweist und wobei die erste und die zweite Farbe sich um mindestens 5 ΔE*-Einheiten unterscheiden.

[0128] Der Beobachtungsschritt kann bei dem Verfahren mit dem menschlichen Auge ausgeführt werden. Bevorzugt wird die zweite Farbe der härtbaren Zusammensetzung visuell mit einem Referenzfarbstandard verglichen, wobei der Farbunterschied zwischen dem Referenzfarbstandard und der zweiten Farbe der härtbaren Zusammensetzung weniger als 3 ΔE*-Einheiten beträgt.

[0129] In einer anderen Ausführungsform wird die erste Farbe der härtbaren Zusammensetzung visuell mit einem Referenzfarbstandard verglichen, wobei der Farbunterschied zwischen dem Referenzfarbstandard und der ersten Farbe der härtbaren Zusammensetzung weniger als 3 ΔE*-Einheiten beträgt.

[0130] Der Referenzfarbstandard ist bevorzugt aus gedruckten Karten, gedruckten Aufklebern, farbigem Papier, farbigen Kunststofformteilen, angestrichenen Formteilen, farbigen Keramikformteilen und farbigen härtbaren Zusammensetzungen ausgewählt.

[0131] Der Beobachtungsschritt kann unter Verwendung eines Farbmeßgerätes, Fluoreszenzmessers oder Spektralphotometers ausgeführt werden.

[0132] Die härtbare Zusammensetzung kann eine Beschichtungszusammensetzung sein, wobei das Farbmeßgerät, der Fluoreszenzmesser oder das Spektralphotometer online zur Überwachung der Farbänderung verwendet werden.

[0133] Die erste und zweite Farbe unterscheiden sich bevorzugt um mindestens 15 ΔE*-Einheiten.

[0134] Die härtbare Zusammensetzung kann eine Abdruckmasse sein.

[0135] Die Farbe der Abdruckmasse kann visuell mit einem Referenzfarbstandard, der aus gedruckten Karten, gedruckten Aufklebern, farbigen Kunststofformteilen, angestrichenen Formteilen, farbigen Keramikformteilen und farbigen härtbaren Zusammensetzungen ausgewählt ist, verglichen werden, wobei der Farbunterschied zwischen dem Referenzfarbstandard und der zweiten Farbe der Abdruckmasse weniger als 3 ΔE*-Einheiten beträgt.

[0136] Bei dem Verfahren kann die Abdruckmasse eine Zahnabdruckmasse sein, wobei das Verfahren ferner den Schritt des:
Plazierens der Abdruckmasse an den Zahn eines Patienten und des Härtenlassens der Abdruckmasse umfaßt.

[0137] Das Verfahren kann ferner auch den Schritt des:
Entfernens der Abdruckmasse aus dem Mund des Patienten und danach die visuelle Untersuchung der Oberfläche der Abdruckmasse auf das Vorhandensein irgendwelcher Bereiche, die eine geringere Farbänderung als der Hauptteil des gehärteten Abdruckes zeigen, umfassen.

[0138] Die folgenden Beispiele werden angegeben, um das Verständnis der vorliegenden Erfindung fördern und sind nicht als Beschränkung ihres Umfanges auszulegen. Alle Teile und Prozentsätze sind, solange nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

BEISPIELE

Vorbereitungsbeispiel 1a

Herstellung eines Karstedt-Katalysators

[0139] Ein Dreihalskolben wurde mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einer Stickstoffspülung ausgestattet und in ein Wasserbad plaziert. Der Kolben wurde mit 3000 Teilen Ethanol und 1200 Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan befüllt und dann 5 nun mit Stickstoff gespült. Zu der Lösung wurden 600 Teile Hexachlorplatinsäure gegeben und das Gemisch wurde gerührt, bis die Säure im wesentlichen aufgelöst war. Dann wurden über einen Zeitraum von 5 min 1800 Teile Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Das Wasserbad wurde auf 60°C erwärmt und dann wurde 2,5 h gerührt. Nachdem sie sich abgekühlt hatte, wurde die Lösung filtriert, mit 150 Teilen Ethanol gewaschen und in einen Kolben umgefüllt, der 6000 Teile dimethylvinylsiloxyterminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 0,3 Pa·s und einem Molekulargewicht von etwa 10000 g/mol enthielt. Der Kolben wurde in einen Rotationsverdampfer eingesetzt und bei 45°C ausgedämpft, bis das Vakuum 0,5–1,0 Torr erreichte, wodurch eine Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ mit einer Platinkonzentration von etwa 2,3–3,0% hergestellt wurde.

Vorbereitungsbeispiel 1b

Herstellung eines Katalysatorkomplexes aus Pt^0 und Divinyltetramethyldisiloxan

Herstellung von Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0)

[0140] Zu einer Suspension von Lithiumstreifen (0,7 g, 100 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde bei 0°C unter Argon frisch destilliertes 1,3,5,7-Cyclooctatetraen („COT"), (2,5 g, 24 mmol) gegeben und man ließ das erhaltene Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht rühren. Ein 2,0 ml Aliquot der tieforangefarbenen Lösung wurde in etwa 2 ml Wasser hydrolysiert, etwa 1 mg Phenolphtalein wurde zugegeben und bei der Titration mit 1,00 N HCl wurden 1,05 ml gebraucht, um den Endpunkt zu erreichen, was eine 0,25 M Lösung von $(COT)Li_2$ anzeigte. Aus der Lösung fiel eine beträchtliche Menge weißen Feststoffes aus.

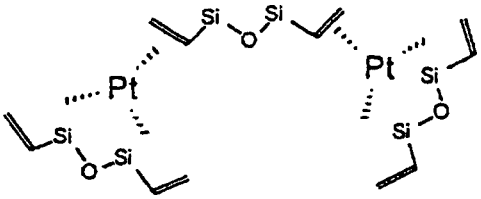
[0141] Ein mit einem Magnetrührstab versehener und mit einem 60-ml-Tropftrichter ausgerüsteter 250-ml-Dreihalsrundkolben wurde mit Argon gespült und mit 3,7 g, 10 mmol Fein-$(COD)PtCl_2$ (wie es von McDermott, White und Whitesides im J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 6521 beschrieben ist) und 1,5-Cyclooctadien („COD"), (15 ml) befüllt. Das Gemisch wurde auf –40°C gekühlt, dann wurde der Tropftrichter mit der vorstehend hergestellten 0,25 M $(COT)Li_2$-Lösung in Diethylether (41 ml, 10 mmol) befüllt, welche über einen Zeitraum von 45 min tropfenweise zu der schnell gerührten Aufschlämmung zugegeben wurde. Nach Beendigung der Zugabe ließ man das orangefarbene Gemisch im Laufe 1 h auf 0°C erwärmen. Flüchtige Materialien wur-

den bei vermindertem Druck abgetrennt, bis der Rückstand völlig trocken war. Es wurde wieder Argon in den Kolben eingelassen und der orangefarbene Rückstand bei Raumtemperatur mit fünf 50-ml-Portionen Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden durch eine Kurzsäule mit Aluminiumoxid (8 × 2,5 cm, neutrale Brockman-Aktivität II) filtriert. Die Säule wurde mit einer weiteren 50-ml-Portion Toluol gewaschen und das Filtrat und die Waschlösungen wurden unter vermindertem Druck auf etwa die Hälfte des Volumens eingeengt. Die rotbraune Lösung wurde auf –20°C gekühlt und etwa 60 h stehen gelassen, wobei sich während dieser Zeit weiße Kristalle bildeten. Die Mutterlösung wurde abgetrennt und die Kristalle wurden mit vier 5-ml-Portionen Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wodurch eine erste Charge von 1,09 g Produkt erhalten wurde. Die Mutterlösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeengt und der braune Rückstand mit fünf 5-ml-Portionen Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wodurch eine zweite Charge von 0,58 g erhalten wurde. Die ^{1}H-NMR-Spektren der ersten und zweiten Charge waren identisch, paßten zu dem gewünschten Komplex und stimmten mit den von Spencer (J. L. Spencer, Inorg. Synth., 19 (1979), 213) veröffentlichten Daten überein.

Herstellung von Tris(1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan)diplatin(0)

[0142] Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) (600 mg, 1,46 mmol) wurde bei Raumtemperatur unter Argon in kleinen Portionen zu einer schnell gerührten Lösung von 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (405 mg, 2,17 mmol) in Diethylether (15 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und die Einengung unter vermindertem Druck ergab ein farbloses Öl. Das Rohprodukt wurde gereinigt, indem es zuerst mit Diethylether über Florisil eluiert und danach, nachdem es eingeengt worden war, der Flashchromatographie auf Silicagel mit 98 : 2 Hexan : Diethylether unterzogen wurde. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls erhalten, dessen Homogenität durch TLC gezeigt wurde und welches beim Stehen auskristallisierte. Die ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si- und ^{195}Pt-NMR-Analysen paßten zu dem gewünschten Komplex und stimmten mit den von Hitchcock et al. (P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 30 (1991), 438) veröffentlichten Daten überein.

[0143] Der vorstehende Komplex (mit der theoretischen Struktur F25) wurde in Toluol gelöst, um eine Katalysatorlösung, die zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin enthielt, bereitzustellen.



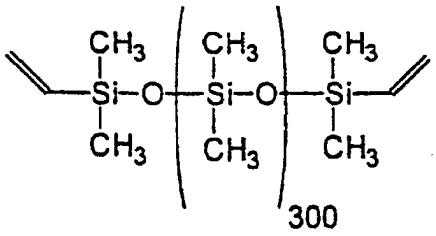
(F25)

Vorbereitungsbeispiel 2

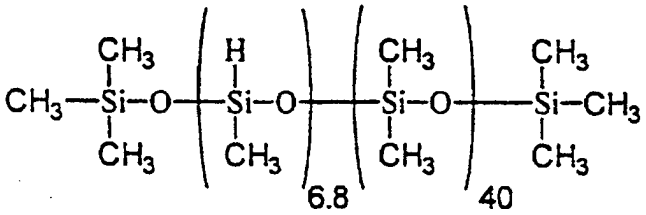
[0144] Durch Vereinigen der folgenden in Tabelle P2 aufgeführten Bestandteile wurden Stammzusammensetzungen des „Katalysators" und Stammzusammensetzungen der „Basis" hergestellt.

Tabelle P2					
Bestandteil	Struktur	Stammzusammensetzung			
		B1	C1	B2	C2
Vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan[1]	F21	78,35	97,95	78,35	97,95
Vernetzer[2]	F22	21,97	-	21,97	-
Inhibitor[3]	F23	0,06	-	0,06	-
Katalysator[4]	F24	-	2,05	-	2,05
Dichlormethan		-	-	100,3	100,0

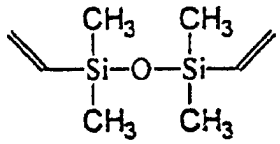
1 „Vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan" = (vinyldimethylsiloxy)-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 2 Pa·s („LMWP"), erhältlich als Y-7942 von der OSi Specialties, Inc., Danbury, CT.



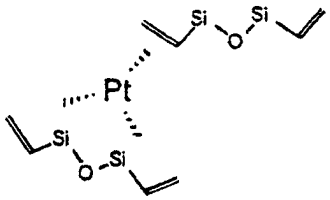
2 „Vernetzer" = Organohydropolysiloxan mit einer Viskosität von etwa 24 bis 38 mPa·s und etwa 0,2 % Hydrid („XL1"), erhältlich von der OSi Specialties, Inc., Danbury, CT.



[3] „Inhibitor“ = 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan („DVTMDS“), erhältlich von der United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA.



[4] „Katalysator“ = Platinkatalysator vom Karstedt-Typ, der 2,55 Gew.-% des Katalysators Platin in vinylterminiertem Polydimethylsiloxan umfaßt (wie in Vorbereitungsbeispiel 1a beschrieben und mit der näherungsweisen Strukturformel F24 dargestellt).



(F24)

Vorbereitungsbeispiel 3

Herstellung verschiedener Farbstoffe

Herstellung von

2-Chlor-4-[[2-methyl-4(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on

[0145] In einen 12-Liter-Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Tropftrichter ausgerüstet war, wurden 1450 Teile $K_3Fe(CN)_6$, 595 Teile Na_2CO_3 und 4150 Teile Wasser gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 55°C erwärmt. In den Tropftrichter wurde eine Lösung aus 227 Teilen 4-(N,N-Diethylamino)-2-methylanilinmonohydrochlorid, 128 Teilen o-Chlorphenol, 1960 Teilen Ethanol und 2500 Teilen Wasser gefüllt und tropfenweise zu der gerührten, erwärmten Lösung zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren 20 min auf 55°C gehalten. Das warme Gemisch wurde mittels Vakuum filtriert und der erhaltene Filterkuchen wurde in eine Lösung aus 296 Teilen Ethanol und 1125 Teilen Wasser gegeben, um eine Aufschlämmung herzustellen. Der Farbstoff wurde durch Vakuumfiltration isoliert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, zuerst mit 296 Teilen Ethanol und 1125 Teilen Wasser, dann mit 608 Teilen Ethanol. Nach der abschließenden Vakuumfiltration wurde der Filterkuchen bei 40°C 48 h unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ~90%. Das Endprodukt kann aus Ethylacetat oder Ethanol umkristallisiert werden.

[0146] Die Herstellung anderer Indoanilinfarbstoffe wird von Masafumi Adachi et al. im Journal of Organic Chemistry (J. Org. Chem., 58 (1993), 5238–5244) beschrieben, was hier unter Bezugnahme aufgenommen ist. Diese Arbeit beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch oxidative Kondensation geeigneter p-Phenylendiamine und Phenole unter Verwendung von Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel (nach dem von Vittum et al. im J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), 2235 umrissenen Verfahren).

[0147] Die Herstellung verschiedener Sulfonfarbstoffe ist in den US-Patenten Nr. 3,933,914, 4,018,810 und 4,357,405; der US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 07/730,225; und in Zhurnal Organicheskoi Khimii, Band 15, Nr. 11 (Nov. 1979), S. 2416 und 2417, welche hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben.

Beispiel 1

[0148] Durch das folgende Verfahren wurde eine Vielzahl von Farbstoffen als Mittel zur Härtungsanzeige bewertet. Etwa 0,0005 g (500 µg) eines in Tabelle 1a aufgeführten Farbstoffes wurde in eine 1,5-Dram (6 ml)-Klarglasampulle, die 2 Tropfen (~200 mg) Dichlormethan enthielt, gegeben. Etwa 1 ml der Stammzusammenset-

zung B2 wurde in die Ampulle gegeben und die Lösung mit einem Spatel gemischt, bis sie homogen war. Zu der farbigen Lösung wurde etwa 1 ml der Stammlösung C2 gegeben, ein Zeitmeßgerät gestartet und die Zusammensetzung 30 s gründlich gemischt. Die Zusammensetzung wurde gegen einen weißen Hintergrund gehalten und visuell auf die Zeit untersucht, zu welcher die „Gelierung" und die sichbare Farbänderung stattfanden. Die Gelierzeiten („GT") wurden festgehalten und es wurde bestimmt, ob eine Farbänderung vor dem Gelierungspunkt, innerhalb der zweifachen bis zum Gelierungspunkt vergangenen Zeit und/oder der folgenden 24 h bei Raumtemperatur stattfand. In Tabelle 1b sind die Ergebnisse dargestellt, die bei diesen Farbstoffen beobachtet wurden.

Tabelle 1a		
Farbstoff Nr.	Bezeichnung[1, 4]	Weitere Bezeichnung und/oder Kommentare
1	4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	Phenolblau
2	2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	CAS 68155-95-3
3	4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on	Colour Index 49705; C. I. Lösemittelblau 22
4	4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalen-1-on	Colour Index 49700
5	4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydro-naphthalen-1-on	
6	3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
7	3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
8	2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
9	derselbe wie Nr. 8	
10	2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
11	2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
12	2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
13	3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
14	2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
15	3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid	CAS 102187-32-6
16	5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon	CAS 54033-12-4
17	2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
18	2,6-Dichlor-4-[(4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
19	2,6-Dichlor-4-[(2-methyl-4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
20	2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
21	2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
22	2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
23	2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
24	derselbe wie Nr. 18	
25	derselbe wie Nr. 21	
26	2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
27	derselbe wie Nr. 23	
28	derselbe wie Nr. 23	

Tabelle 1a		
Farbstoff Nr.	Bezeichnung[1, 4]	Weitere Bezeichnung und/oder Kommentare
29	4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
30	4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
31	4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
32	derselbe wie Nr. 31	
33	derselbe wie Nr. 29	
34	2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
35	derselbe wie Nr. 30	
36	derselbe wie Nr. 30	
37	2,5-Dibrom-4-[(2,4-dibromphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
38	derselbe wie Nr. 37	
39	2,3,5-Trichlor-4-[(2,4,6-trichlorphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
40	2,6-Dichlor-4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-phenyl-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on	
41	2,6-Dichlor-4-[4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on	
42	2,6-Dimethoxy-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on	
43	2,6-Bis[1,1-(dimethyl)ethyl]-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-yliden]-2,5-cyclohexadien-1-on	
44	4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-imin	
45	derselbe wie Nr. 44	
46	Mono[(3-methyl-2-(3H)-benzothiazolyliden)hydrazono]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion	CAS 38901-87-0
47	4-[(3-Chlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on	
48	4-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on	CAS 51090-28-9
49	3-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-2,5-dihydro-4,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-2-on	
50	4-(Phenylsulfonyl)imino-1-[4-[(phenylsulfonyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenyl]-2,5-cyclohexadien	
51	5-[5-1,3-Diethylhexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadienyliden]-1,3-diethyl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidentrion (Triammoniumsalz)	CAS 54444-01-8
52	4-[6,6-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3,5-hexatrienyl]-N,N-dimethylbenzolamin	CAS 58558-78-4
53	4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2-ethoxy-N,N-dimethylbenzolamin	
54	4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,5-dimethoxy-N,N-dimethylbenzolamin	
55	9-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,3,6,7-tetrahydro-(1H,5H)-benzo[ij]chinolizin	CAS 149679-65-2
56	4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,6-N,N-	

Tabelle 1a		
Farbstoff Nr.	Bezeichnung[1,4]	Weitere Bezeichnung und/oder Kommentare
	tetramethylbenzolamin	
57	4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin	
58	6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonyl-fluorid)	CAS 149679-82-3
59	4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethyl-benzolamin	CAS 58559-02-7
60	4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5(4H)-oxazolon	
61	2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
A	C. I. Dispersionsgelb 4; Colour Index 12770	Azofarbstoff
B	C. I. Lösemittelgelb 14; Colour Index 12055; Sudanorange R	Azofarbstoff
C	C. I. Lösemittelrot 24; Colour Index 26105	Bisazofarbstoff
D	C. I. Lösemittelorange 7; Colour Index 12140	Azofarbstoff
E	C. I. Lösemittelrot 27; Orientölrot 5B	Bisazofarbstoff
F	C. I. Lösemittelrot 23; Colour Index 26100	Bisazofarbstoff
G	C. I. Lösemittelrot 24; Colour Index 26105; Sudanrot 380	Bisazofarbstoff
H	C. I. Lösemittelrot 182; Kayaset Rot 802	Bisazofarbstoff
I	C. I. Lösemittelblau 35; Colour Index 61554; Sudanblau 670	Anthrachinon
J	C. I. Lösemittelblau 104; Nitroechtblau 2B	Anthrachinon
K	C. I. Lösemittelblau 36; Colour Index 61551; Sumiplast Blau OA	Anthrachinon
L	C. I. Lösemittelviolett 13; Colour Index 60725; Oplas Violett 730	Anthrachinon
M	C. I. Lösemittelblau 111; Kayaset Blau 814	Anthrachinon
N	C. I. Säureorange 52; Colour Index 13025; Methylorange	Azofarbstoff
O	C. I. Säurerot 88; Colour Index 15620; Echtrot A	Azofarbstoff
P	C. I. Säuregelb 36; Colour Index 13065; Metanilgelb	Azofarbstoff
Q	C. I. Säureviolett 3; Colour Index 16580; Victoriaviolett	Azofarbstoff
77	3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
78	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-[bis(2-chlorethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(penta-fluorethyl)cyclohexansulfonat	CAS 57230-19-0; C. I. Basischblau 65; Colour Index 11076
79	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)phenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazoliumchlorid	CAS 12221-38-4; C. I. Basischblau 67; Colour Index 11075
80	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	CAS 12221-39-5; Basischblau 87; Colour Index 11185
81	CAS 12221-40-8	C. I. Basischblau 68
82	CAS 12270-14-3	C. I. Basischblau 76; Calcozingblau 2B

Tabelle 1a

Farbstoff Nr.	Bezeichnung[1, 4]	Weitere Bezeichnung und/oder Kommentare
83	CAS 12221-31-7	C. I. Basischblau 57
84	CAS 12221-34-0	C. I. Basischblau 60
85	9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	C. I. Basischblau 6; Meldolablau
86	2-[4,4-Bis(4-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
87	4-[4,4-Bis[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	CAS 80989-42-0 (Kation)
88	2-[4,4-Bis[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethyl-naphtho-[2,1-d]thiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
89	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-phenyl-3-methylchinoxaliniumchlorid	
90	2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
91	2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	C. I. Basischblau 54
92	2-[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]-1-ethylbenz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
93	2-[*p*-(Dimethylamino)styryl]-1,3-dimethylchinoxaliniummethylsulfat	
94	2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinoxalinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
95	C. I. Basischblau 40 (geprüft als PECHsulfonat)	Maxilonblau RL
96	2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazoliummethylsulfat	C. I. Basischblau 41; Colour Index 11105; Deorleneechtblau RL; Basacrylblau X-3GL
97	2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	C. I. Basischblau 41; Colour Index 11105; Deorleneechtblau RL; Basacrylblau X-3GL
98	C. I. Basischblau 42 (geprüft als PECHsulfonat)	
99	C. I. Basischblau 53	Basacrylblau 3RL
100	5-Chlor-2-[5-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1,3-pentadienyl]-1,3,3-trimethyl-(3H)-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
101	Basischblau 142	
102	2-[2-(9-Ethyl-(9H)-carbazol-3-yl)ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
104	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenylethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluor-	

Tabelle 1a		
Farbstoff Nr.	Bezeichnung[1, 4]	Weitere Bezeichnung und/oder Kommentare
	ethyl)cyclohexansulfonat	
105	2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indoliumchlorid	
106	2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indoliumiodid	
107	2-[2-(2,3-Dihydro-1-methyl-2-phenyl-(1H)-indol-3-yl)-2-(2-methylphenyl)ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
108	4-[5-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-4(1H)-pyrimidinyliden)-1,3-pentadienyl]-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxopyrimidinium	
109	2-[[3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)methyl]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]methyl]-1,3,3-trimethyl-(3H)-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
110	derselbe wie Nr. 100	
111	2-[2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
112	3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-(3H)-indoliumtrifluormethansulfonat	
113	3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1,2-dimethyl-(3H)-indoliumtrifluormethansulfonat	
114	3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1-methyl-2-phenyl-(3H)-indoliumtrifluormethansulfonat	
115	2-[2-[2-Chlor-4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
116	derselbe wie Nr. 77	
117	C. I. Basischviolett 22 (getestet als PECHsulfonat)	Basacrylviolett RL
118	C. I. Basischirot 15 (getestet als PECHsulfonat)	Genacrylbrilliantrot B
119	derselbe wie Nr. 94	
120	derselbe wie Nr. 111	
121	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	
122	2-[2-[4-(Dimethylamino)-2-ethoxyphenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indoliumiodid	
123	2-[1-Cyano-4,4-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1,3,3-trimethyl-(3H)-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat	

Tabelle 1b

Farbstoff Nr.	Anfangsfarbe	Gelierzeit (Sekunden)	Farbänderung		Löslichkeit in Silicon[2]	Farb-änderung
			in 2×GZ[3]	in 24 h		
1	purpur	265	entfärbt	entfärbt	S	+
2	blau	290	entfärbt (lichtgelb)	entfärbt	S	+
3	blau	320	entfärbt (lichtgelb)	entfärbt	S	+
4	blau	320	entfärbt (lichtgelb)	entfärbt	SS	+
5	blau	245	entfärbt	entfärbt	S	+
6	blau	217	entfärbt	entfärbt	S	+
7	blau	250	entfärbt	entfärbt	I	
8	purpur	267	entfärbt	entfärbt	S	+
9	purpur	305	entfärbt	entfärbt	S	+
10	blau	293	entfärbt	entfärbt	I	
11	purpur	255	keine Änderung	entfärbt		
12	blau/grün	270	entfärbt	entfärbt	S	+
13	blau	230	entfärbt	entfärbt	I	
14	aquamarin	288	keine Änderung	entfärbt	I	
15	grün	240	entfärbt	entfärbt	S	+
16	blau	505	entfärbt, vor der Gelierung	entfärbt	S	+
17	grün	282	teilweise entfärbt	entfärbt		
18	purpur	277	keine Änderung	entfärbt		
19	purpur	284	keine Änderung	entfärbt		
20	orange	257	teilweise entfärbt	entfärbt	I	
21	blau	270	teilweise entfärbt	entfärbt	S	+
22	lavendel	240	entfärbt	entfärbt	I	
23	purpur	261	entfärbt	entfärbt	S	+
24	purpur	290	keine Änderung	entfärbt		
25	blau	330	teilweise entfärbt	entfärbt		
26	purpur	335	keine Änderung	entfärbt		
27	purpur	420	keine Änderung	entfärbt		
28	purpur	330	Farbänderung	entfärbt	I	
29	orange	246	entfärbt	entfärbt	SS	
30	magenta	270	entfärbt	entfärbt	S	+
31	orange	264	entfärbt	entfärbt	S	+
32	orange	333	entfärbt	entfärbt	S	+
33	orange	330	entfärbt	entfärbt	S	+
34	orange	240	entfärbt	entfärbt	S	+
35	orange	240	entfärbt	entfärbt	S	+
36	magenta	270	entfärbt	entfärbt		
37	magenta	600	keine Änderung	entfärbt		

Tabelle 1b

Farbstoff Nr.	Anfangsfarbe	Gelierzeit (Sekunden)	Farbänderung		Löslichkeit in Silicon[2]	Farb-änderung
			in 2×GZ[3]	in 24 h		
38	orange	240	keine Änderung	entfärbt		
39	rot, schwach	270	entfärbt	entfärbt		
40	blau/grün	290	leichte Entfärbung	entfärbt	I	
41	orange	250	leichte Entfärbung	entfärbt	S	leichte Entfärbung
42	magenta	317	entfärbt	entfärbt	S	leichte Entfärbung
43	orange	240	keine Änderung	entfärbt		
44	orange	250	entfärbt	entfärbt	I	
45	orange	450	keine Änderung	entfärbt	S	leichte Entfärbung
46	orange	241	entfärbt	entfärbt	S	leichte Entfärbung
47	orange	258	entfärbt	entfärbt	SS	
48	magenta	260	keine Änderung	entfärbt	S	keine Änderung
49	orange	227	entfärbt	entfärbt	S	leichte
50	orange	240	entfärbt	entfärbt		
51	fluoresz. blau	246	entfärbt	entfärbt	S	+
52	purpur	330	entfärbt	entfärbt	S	+
53	purpur/pink	313	entfärbt	entfärbt	S	+
54	purpur/pink	310	entfärbt	entfärbt	S	+
55	purpur	326	entfärbt	entfärbt	SS	+
56	purpur	332	entfärbt	entfärbt	SS	+
57	purpur	310	entfärbt	entfärbt	SS	+
58	blau	258	entfärbt	entfärbt	S	+
59	magenta	306	entfärbt	entfärbt	S	
60	magenta	313	entfärbt	entfärbt	SS	
61	lavendel	315	nicht gemessen	entfärbt	S (heftig)	+
A	gelb	270	keine Änderung			
B	orange	290	keine Änderung	keine Änderung		
C	rot	298	keine Änderung	keine Änderung		
D	orange	276	keine Änderung	keine Änderung		
E	rot	212	keine Änderung	leichte		
F	rot	194	leichte Dunkelfärbung	dunkler		
G	rot	247	keine Änderung	keine Änderung		

Tabelle 1b

Farbstoff Nr.	Anfangsfarbe	Gelierzeit (Sekunden)	Farbänderung		Löslichkeit in Silicon[2]	Farb-änderung
			in 2×GZ[3]	in 24 h		
H	rot	80	keine Änderung			
I	blau	377	keine Änderung	keine Änderung		
J	blau	237	keine Änderung	keine Änderung		
K	blau	103	keine Änderung			
L	blau	90	keine Änderung			
M	blau	81	keine Änderung			
N	orange	300	keine Änderung	leichte Entfärbung		
O	lavendel	235	keine Änderung	keine Änderung		
P	gelb	270	keine Änderung	keine Änderung		
Q	purpur	291	keine Änderung	keine Änderung		
77	blau	150	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
78	blau	219	entfärbt	entfärbt	I	
79	blau	261	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
80	blau	259	entfärbt	entfärbt	I	
81	purpur	256	entfärbt	entfärbt	I	
82	blau	236	entfärbt	entfärbt	I	
83	blau	266	entfärbt	entfärbt	I	
84	blau	290	entfärbt	entfärbt	I	
85	purpur	182	entfärbt	entfärbt	I	
86	blau	270	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
87	blau	380	entfärbt	entfärbt	I	
88	blau	360	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt		
89	blau	255	entfärbt	entfärbt	I	
90	blau	205	entfärbt	entfärbt	I	
91	blau	246	entfärbt	entfärbt	I	
92	blau	267	teilweise entfärbt	entfärbt	I	
93	blau	232	entfärbt	entfärbt	I	
94	blau	240	entfärbt	entfärbt	I	
95	blau	220	entfärbt	entfärbt	I	
96	purpur	164	entfärbt	entfärbt	I	
97	purpur	193	entfärbt	entfärbt	I	

Tabelle 1b

Farbstoff Nr.	Anfangsfarbe	Gelierzeit (Sekunden)	Farbänderung		Löslichkeit in Silicon[2]	Farbänderung
			in 2×GZ[3]	in 24 h		
98	purpur	196	entfärbt	entfärbt	I	
99	blau	278	entfärbt	entfärbt	I	
100	blau	258	entfärbt	entfärbt	I	
101	blau	287	entfärbt	entfärbt	I	
102	blau	320	entfärbt	entfärbt	I	
104	grün	252	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
105	grün	252	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
106	blau/grün	370	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
107	grün	600	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
108	blau	290	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
109	purpur	166	entfärbt	entfärbt	I	
110	blau	582	entfärbt	entfärbt	I	
111	blau/grün	368	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
112	blau	278	entfärbt	entfärbt	I	
113	orange	371	entfärbt	entfärbt	I	
114	orange	260	entfärbt	entfärbt	I	
115	grün/blau	409	entfärbt	entfärbt	I	
116	blau	955	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
117	magenta	337	entfärbt	entfärbt	I	
118	magenta	337	entfärbt	entfärbt	I	
119	magenta	283	entfärbt	entfärbt	I	
120	blau/grün	155	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
121	blau	222	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
122	purpur	204	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	
123	purpur	190	entfärbt vor Gelierzeit	entfärbt	I	

[1]Die „Farbstoffnummer" und die „Bezeichnung" entsprechen den in den angefügten Zeichnungen veranschaulichten Farbstoffstrukturen. Der Kürze halber werden die in Tabelle 1a aufgeführten „Farbstoffnummern" durch alle Beispiele hindurch zur Bezeichnung der einzelnen Farbstoffe verwendet. Es sei bemerkt, daß die kationischen Farbstoffe ein beliebiges geeignetes Gegenion umfassen können und nicht auf das (die) in der Tabelle oder den beigefügten Zeichnungen gezeigte(n) oder veranschaulichte(n) spezielle(n) Gegenionen) beschränkt sind. Ebenso können anionische Farbstoffe ein beliebiges geeignetes Gegenion umfassen und sind nicht auf das (die) in der Tabelle oder den begefügten Zeichnungen gezeigte(n) oder veranschaulichte(n) spezielle(n) Gegenionen) beschränkt. Die kationischen Farbstoffe Nr. 77, 78, 80, 85–88, 90–92, 94, 95, 97, 98, 100, 102, 104, 107, 109–111, 115–121 und 123 wurden als PECHsulfonate getestet, obgleich die in der Tabelle aufgeführte CAS-Nr. oder der C. I. Name oder die Nummer das Kation mit einem anderen Ion gepaart beschreiben können.

[2]„S" = löslich; „I" = unlöslich; „SS" = etwas löslich.

[3]„2 × GZ" = zweimal die Zeit, die bis zur Gelierzeit vergeht.

[4]„PECHsulfonat" = 1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-Decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat.

[0149] Die Daten von Tabelle 1b zeigen, daß die neutralen Farbstoffe 1 bis 50 und 52 bis 61, der anionische Farbstoff 51 und die kationischen Farbstoffe 77 bis 123 alle innerhalb von 24 h eine signifikante Farbänderung

zeigen. Es sei bemerkt, daß der Farbstoff 51 sich von einem fluoreszierenden Farbstoff in einen farblosen, nichtfluoreszierenden Farbstoff umwandelt. Außerdem zeigen viele dieser Farbstoffe in etwas weniger als der zweifachen bis zum Gelierpunkt vergangenen Zeit („2 × GZ") eine Farbänderung. Einige Farbstoffe (z. B. 16, 77, 79, 86, 88, 104–108, 111, 116 und 120–123) entfärbten sich vor der Gelierung und könnten als Mittel zur Anzeige der Verarbeitungszeit geeignet sein. Farbstoffe, die als Mittel zur Anzeige der Härtungszeit geeignet sein könnten, schließen: die neutralen Farbstoffe 1–10, 12, 13, 15, 17, 22, 23, 29-36, 39, 42, 44, 46, 47, 49, 50, 52–60, den anionischen Farbstoff 51 und die kationischen Farbstoffe 78, 80–85, 87, 89–102, 109, 110, 112–115 und 117–119 ein.

[0150] Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsfarbstoffe A bis E und G bis Q, die neutrale Azo- und Anthrachinonfabstoffe umfassen, in keiner Phase des Härtungsverlaufs eine signifikante Farbänderung. Der Vergleichsfarbstoff F zeigte in 24 h eine allmähliche Dunkelfärbung, die mit keinem speziellen Härtungszustand korrelierte.

Beispiel 2

[0151] Eine Reihe von Farbstoffen wurde ferner auf Löslichkeit in den lösungsmittelfreien Siliconformulierungen von Vorbereitungsbeispiel 2 untersucht. Jene Farbstoffe, die innerhalb der zweifachen bis zum Gelierpunkt vergangenen Zeit eine merkliche Farbänderung zeigten (wie es in Beispiel 1 beobachtet wurde) wurden durch das folgende Verfahren auf Siliconlöslichkeit bewertet. Etwa 500 µg des Farbstoffes wurden in eine 1,5-Dram (6 ml)-Glasampulle gefüllt. Etwa 1 ml der Stammzusammensetzung B1 wurde mit einem Einmaltropfer in die Ampulle gefüllt, die Lösung wurde mit einem Spatel etwa 3 min gemischt und das Gemisch wurde visuell auf Anfärbung der Siliconflüssigkeit untersucht. Die Anfärbung des Harzes zeigt an, daß der Farbstoff in der Zusammensetzung löslich oder hochdispergiert war. Einige Farbstoffe erforderten 1 bis 2 Tropfen (~150 bis 300 mg) Dichlormethan, um die Löslichkeit herbeizuführen und wurden als „etwas löslich" eingestuft. Jene Farbstoffe, die zusätzliches Lösungsmittel (d. h. mehr als 1 bis 2 Tropfen) erforderten, um die Zusammensetzung anzufärben, wurden als „unlöslich" eingestuft. Die Daten sind in Tabelle 1b dargestellt. Die neutralen Farbstoffe 1–6, 8, 9, 12, 15, 16, 21, 23, 29–35, 41, 42, 45–49, 52–55, 57–59 und 61 und der anionische Farbstoff 51 waren alle wenigstens etwas löslich in der Stammzusammensetzung B1. Von den kationischen Farbstoffe war keiner in der Stammzusammensetzung B1 löslich, obwohl derzeit angenommen wird, daß eine solche Löslichkeit erreicht werden könnte, indem das Anion modifiziert wird, das Farbstoffkation modifiziert wird (z. B. eine geeignete solubilisierende Gruppe eingebaut wird) oder das Farbstoffkation vielleicht so modifiziert wird, daß ein amphoterer Farbstoff bereitgestellt wird.

Beispiel 3

[0152] Eine Vielzahl von siliconlöslichen Farbstoffen wurde als „Härtungsanzeiger" in lösungsmittelfreien Siliconformulierungen bewertet. Die neutralen Farbstoffe 1–6, 8, 9, 12, 15, 16, 21, 23, 30–35, 41, 42, 45, 46, 48, 49, 52–58 und 61 und der anionische Farbstoff 51 wurden unabhängig in dem folgenden Verfahren bewertet. Etwa 500 µg des Farbstoffes wurden in eine 1,5-Dram (6 ml)-Glasampulle gefüllt. Dazu wurde, z. B. unter Verwendung eines Einmaltropfers, etwa 1 ml der Stammzusammensetzung B1 gegegeben, die Lösung mit einem Spatel etwa 3 min gemischt und das Gemisch visuell auf Anfärbung des Harzes und allgemeine Löslichkeit des Farbstoffes untersucht. Um die Löslichkeit von weniger löslichen Farbstoffen zu fördern, wurde sparsam (1–2 Tropfen) Dichlormethan verwendet. Der angefärbten Lösung wurde etwa 1 ml der Stammzusammensetzung C1 zugegeben, ein Zeitmeßgerät wurde gestartet und die Zusammensetzung mit einem Mischstab 30 s gründlich gemischt. Die Zusammensetzung wurde gegen einen weißen Hintergrund gehalten und auf die Zeiten untersucht, zu welchen die Gelierung und sichtbare Farbänderung stattfanden, und insbesondere darauf, ob eine Farbänderung vor dem Gelierpunkt oder innerhalb der zweifachen bis zum Gelierpunkt vergangenen Zeit bei Raumtemperatur stattfand. Die Daten in Tabelle 1b zeigen, daß fast alle dieser untersuchten Farbstoffe innerhalb der zweifachen bis zum Gelierpunkt vergangenen Zeit eine teilweise oder vollständige Farbänderung zeigen.

Beispiel 4

[0153] Es wurde ein einfaches und effektives Verfahren entwickelt, um für die Zusammensetzungen dieser Erfindung geeignete, die Härtung anzeigende Farbstoffe auszuwählen, und eine Vielzahl von Farbstoffen wurde mit diesem Verfahren bewertet. Die Farbstoffe wurden nach dem folgenden „Pentamethyldisiloxantest" bewertet. Etwa 500 µg Farbstoff wurden in eine 1,5-Dram (6 ml)-Klarglasampulle mit Schraubdeckel gefüllt. Dazu wurden der Reihe nach 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und entweder (A) 25 µl einer Katalysatorlösung, die 25 Gew.-% eines im Handel erhältlichen Katalysators (PC075, erhältlich von der United Che-

mical Technology, Inc., Bristol, PA) in Dichlormethan umfaßt, oder (B) 10 µl einer im Handel erhältlichen Katalysatorlösung (PC072, erhältlich von der United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) zugegeben. Die Ampulle wurde verschlossen, etwa 5 s bei Raumtemperatur geschüttelt und die Lösung auf Entfärbung beobachtet. Jene Farbstoffe, die sich innerhalb von 5 min entfärbten, zeigten auch in den Zusammensetzungen von Beispiel 1 eine signifikante Farbänderung und es wurde angenommen, daß sie zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind. Nachstehend in Tabelle 4a sind die Farbstoffnummer, der Farbstofftyp, die Ergebnisse des Reaktivitätstests und die entsprechenden Farbänderungsergebnisse aus Tabelle 1b aufgestellt. Die Daten von Tabelle 4a zeigen, daß Farbstoffe, die in dem Reaktivitätstest keine signifikante Farbänderung zeigen (was mit einem Minuszeichen „–" angegeben ist) kaum dazu geeignet sein dürften, zur visuellen Überwachung der Härtung der Zusammensetzung dieser Erfindung zu dienen; wogegen jene Farbstoffe, die eine positive Antwort auf den Test liefern (was mit einem Pluszeichen „+" angegegeben ist), voraussichtlich als wirksame Mittel zur Härtungsüberwachung dienen können. Es sei bemerkt, daß die getesteten neutralen Anthrachinon- und Azofarbstoffe alle den Reaktivitätstest nicht bestanden und als Mittel zur Härtungsüberwachung in den Formulierungen von Beispiel 1 unwirksam waren.

Tabelle 4a
Vergleich der Ergebnisse des Reaktivitätstests und der Ergebnisse von Beispiel 1

Farbstoffnummer	Farbstofftyp	Ergebnisse des Reaktivitätstests	Farbänderungsergebnisse aus Tabelle 1b
1	neutral	+	+
2	neutral	+	+
4	neutral	+	+
16	neutral	+	+
52	neutral	+	+
59	neutral	+	+
60	neutral	+	+
77	kationisch	+	+
78	kationisch	+	+
82	kationisch	+	+
91	kationisch	+	+
96	kationisch	+	+
97	kationisch	+	+
99	kationisch	+	+
101	kationisch	+	+
B	neutral	-	-
C	neutral	-	-
D	neutral	-	-
E	neutral	-	-
F	neutral	-	-
G	neutral	-	-
H	neutral	-	-
I	neutral	-	-
J	neutral	-	-
K	neutral	-	-
L	neutral	-	-
M	neutral	-	-
N	neutral	-	-
O	neutral	-	-
P	neutral	-	-
Q	neutral	-	-

Beispiel 5

[0154] Eine Stammzusammensetzung des Hydrids und des Farbstoffs (H5) wurde hergestellt, indem 0,0035 Gewichtsteile des Farbstoffes Nr. 2 und 50 Gewichtsteile der Vernetzerverbindung von Vorbereitungsbeispiel 2 („XL1") in einem Glasgefäß vereinigt und gemischt wurden.

[0155] Eine Stammzusammensetzung des Vinyls und des Farbstoffs (VS) wurde hergestellt, indem 0,0035

Gewichtsteile des Farbstoffes Nr. 2 und 50 Gewichtsteile der vinyl-terminierten Polydimethylsiloxanverbindung von Vorbereitungsbeispiel 2 („LMWP") in einem Glasgefäß vereinigt und gemischt wurden.

[0156] Eine Stammzusammensetzung des Katalysators (C5) wurde hergestellt, indem 5 Gewichtsteile der in Vorbereitungsbeispiel 2 beschriebenen Platinkatalysatorlösung und 5 Gewichtsteile Dichlormethan in einem Glasgefäß vereinigt und gemischt wurden.

[0157] Es wurden 5 Zusammensetzungen, die unterschiedliche Hydrid/Vinyl-Verhältnisse enthielten, nach dem folgenden Verfahren hergestellt und auf Gelierung und Entfärbung des Farbstoffes bewertet. In jede von 5 Glasampullen wurden 10 g VS zusammen mit 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 bzw. 0,60 g H5 gefüllt. Die Zusammensetzungen wurden gründlich gemischt, jeder Ampulle wurden 0,10 g C5 zugesetzt und die Zusammensetzungen noch einmal gemischt, bis sie homogen waren. Die Proben wurden untersucht, nachdem sie 5 min gestanden hatten und nachdem sie ungefähr 1 h gestanden hatten, und eine Festlegung der Gelierung und Entfärbung getroffen. Nachstehend in Tabelle 5a sind die Versuchsnummer, die Anteile an H5, VS und C5, das Näherungsverhältnis von Hydrid zu Vinyl dargestellt und ob nach 5 und 60 min eine Gelierung und/oder Entfärbung stattfand. Die Daten zeigen, daß bei allen Zusammensetzungen eine Gelierung stattfand (angegeben als „+"-Zeichen), wogegen eine vollständige Entfärbung (angegeben als „+"-Zeichen) nur stattfand, wenn das Verhältnis von Hydrid zu Vinyl größer als etwa 1 war. Proben mit einem Verhältnis von Hydrid zu Vinyl von kleiner als etwa 1 entfärbten sich nicht (angegeben als „–"-Zeichen). Dieses Ergebnis zeigt an, daß unter den Bedingungen dieses Beispiels ein Überschuß an (d. h. unumgesetztes) Hydrid erforderlich ist, um eine Entfärbung des Farbstoffes zu bewirken und daß die Reaktion zwischen dem Hydrid und dem Vinyl bevorzugt gegenüber der Reaktion zwischen dem Hydrid und dem Farbstoff stattfindet.

Tabelle 5a

Versuch	H5 (g)	V5 (g)	C5 (g)	Verhältnis Hydrid:Vinyl	Gel	Entfärbung	
						in 5 min	in 60 min
1	0,20	10,0	0,10	0,50	+	-	-
2	0,30	10,0	0,10	0,75	+	-	-
3	0,40	10,0	0,10	1,00	+	leichte Entfärbung	leichte Entfärbung
4	0,50	10,0	0,10	1,25	+	+	+
5	0,60	10,0	0,10	1,50	+	+	+

Beispiel 6

[0158] Eine füllstoffhaltige Form- oder Zahnabdruckmassenzusammensetzung wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt. Eine füllstoffhaltige Basiszusammensetzung (B6) wurde hergestellt, indem jeweils 25 Gewichtsteile der Stammzusammensetzung B1 von Vorbereitungsbeispiel 2 und Dichlormethan in ein 225-ml-Semco-Mischrohr (erhältlich von der Technical Resin Packaging Inc., Brooklyn Park, MN) gefüllt und durch Schütteln vermischt wurden. 0,0034 g des Farbstoffes Nr. 77 wurden in 1,2 g Dichlormethan aufgelöst, in die Semco-Patrone gegeben und durch Schütteln gemischt. 10 g des Füllstoffes Quso WR-55 (erhältlich von der Degussa Corp., Dublin, OH) wurden in die Patrone gegeben und 5 min auf einem automatischen Serrikit-Mischer Modell 388 (erhältlich von der Technical Resin Packaging Inc., Brooklyn Park, MN) gemischt. Dann wurden 50,0 g des Füllstoffes Imsil A-25 (erhältlich von Micronized Unimen Specialty Minerals, Cairo, IL, als mikrokristallines Siliciumdioxid Imsil A-25) in die Patrone gegeben und 10 min gemischt. Zum Schluß wurden noch jeweils 5 g B1 und Dichlormethan in die Patrone gegeben und 5 min gemischt, was eine hellblaue Paste ergab.

[0159] Eine füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzung (C6) wurde hergestellt, indem jeweils 25 Gewichtsteile der Stammzusammensetzung C1 von Vorbereitungsbeispiel 2 und Dichlormethan in ein 225-ml-Semco-Mischrohr gefüllt und durch Schütteln vermischt wurden. 8,3 g des Quso-Füllstoffes wurden in das Rohr gegeben, 5 min auf einem Semkit-Mischer Modell 388 gemischt, wonach 41,7 g des Füllstoffes Imsil A-25 zugegeben wurden und 12 min gemischt wurde. Dieses Verfahren ergab eine weiße Paste.

[0160] Etwa gleiche Volumina von B6 und C6 wurden in unabhängige Kammern einer Zweizylindermischpa-

trone gefüllt, die mit Einsätzen abgedichtet wurden. Die Patrone wurde in eine Handmischvorrichtung eingesetzt, auf die Patrone wurde eine statische Kenics-Mischspitze aufgesetzt und der Katalysator (C1) und die Basis (B1) wurden gemischt, indem sie durch die Mischspitze hindurch coextrudiert wurden. Ein statischer Kenics-Mischer besteht aus einer kreisförmigen Röhre, in deren Innerem eine Serie kurzer helixförmiger Elemente mit abwechselnd links- und rechtsgängigem Schraubengang befestigt ist. Die Helixbauform des Zentralelementes führt dazu, daß in der senkrecht zur Rohrachse befindlichen Ebene ein transversaler Fluß entsteht. Als Folge davon wird eine radiale Vermischung der zwei Zusammensetzungen erreicht. Eine vollständige Beschreibung der Flüssigkeitsmechanik in einem statischen Kenics-Mischer ist in Stanley Middleman, Fundamentals of Polymer Processing, 327 und 328 zu finden. Die Siliconverbindung beginnt beim Zusammenmischen der zwei Zusammensetzungen zu reagieren (d. h. zu vernetzen).

[0161] Die gemischte Paste erstarrt und zeigt innerhalb von etwa 6 min eine Farbänderung von hellblau nach fahlblau.

Beispiel 7

[0162] Eine lösungsmittelfreie, füllstoffhaltige Form- oder Zahnabdruckmassenzusammensetzung wurde nach folgendem Verfahren hergestellt. Eine füllstoffhaltige Basiszusammensetzung (B7) wurde hergestellt, indem 200 g der Stammzusammensetzung B1 von Vorbereitungsbeispiel 2, 2,8 g Silwet L-77 (erhältlich von der Osi Specialties, Inc., Lisle, IL) und 20 g Quso WR-55 in einen Ross-Doppelplanetenmischer gefüllt wurden. Die Materialien wurden 5 min mit 40 U/min gemischt. Dann wurden 135 g des Füllstoffes Imsil A-25 in den Mischerraum gegeben und 5 min gemischt. Zum Schluß wurden 45,0 g Imsil A-25 in den Mischer gegeben und unter Vakuum 35 min gemischt, was eine weiße Paste ergab.

[0163] Eine füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzung (C7) wurde hergestellt, indem etwa 0,0254 g des Farbstoffes Nr. 2 in einem Ross-Mischer in 187 g der Stammzusammensetzung C1 von Vorbereitungsbeispiel 2 aufgelöst wurden. 2,62 g Silwet L-77 und 18,7 g Quso WR-55 wurden in den Ross-Mischer gegeben und 5 min mit 40 U/min gemischt. Ein 126 g-Aliquot des Füllstoffes Imsil A-25 wurde in den Mischer gegeben, 5 min gemischt, wonach weitere 42 g Imsil A-25 zugegeben wurden und unter Vakuum 35 min mit 40 U/min gemischt wurden. Dieses Verfahren ergab eine blaue Katalysatorpaste.

[0164] Etwa gleiche Volumina von B7 und C7 wurden in unabhängige Kammern einer Zweizylindermischpatrone gefüllt. Die Patrone wurde in eine Handmischvorrichtung eingesetzt, auf die Patrone wurde eine statische Mischspitze aufgesetzt und der Katalysator (C7) und die Basis (B7) wurden gemischt, indem sie durch die statische Mischspitze hindurch coextrudiert wurden. Die gemischte Paste verfestigte sich, erstarrte dann und zeigte etwa zur gleichen Zeit von 3 bis 3,5 min eine Farbänderung von hellblau nach weiß.

Beispiel 8

[0165] Unter Verwendung eines Experimentes mit einer Dreivariablen-„Kernzusammensetzungs"-Planung wurde untersucht, welche Auswirkungen unterschiedliche Hydrid/Vinyl-Verhältnisse, Vinyl/Platin-Verhältnisse und Farbstoffkonzentrationen auf die Entfärbungszeit und die Härtezeit haben. Experimente dieser Art sind bei der Untersuchung der Auswirkungen der reaktiven Bestandteile und der Optimierung der Zusammensetzungsformulierung zur Herstellung brauchbarer, geeigneter Abdruckmassen ausgesprochen nützlich.

[0166] Wie in Tabelle 8a dargestellt, wurden Abdruckmassen mit Katalysator (C8) einzeln hergestellt, indem die angegebenen Gewichtsteile Platinkatalysator (eine Lösung aus 2,55 Gew.-% Pt in vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan, wie sie in Vorbereitungsbeispiel 1 beschrieben ist), vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP", wie in Vorbereitungsbeispiel 2 beschrieben) und Aerosil R202 (Quarzmehl, erhältlich von der Degussa Corp., Dublin, OH) in ein 225-ml-Semco-Rohr gegeben und mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 7 nun gemischt wurden. Die Abdruckmassenbasen (B8) wurden ähnlich hergestellt, indem die angegebenen Gewichtsteile Vernetzer („XL1", wie in Vorbereitungsbeispiel 2 beschrieben), vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan „LMWP", Farbstoff Nr. 2 (zugegeben als 0,05 gew.-%ige Lösung in $CHCl_3$), und Aerosil R202 in ein 225-ml-Semco-Rohr gegeben und mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 7 min gemischt wurden.

[0167] Etwa gleiche Volumina von C8 und B8 wurden in unabhängige Kammern einer Zweizylindermischpatrone gegeben und gemischt, indem sie durch ein statisches Mischelement hindurch extrudiert wurden. Die Härtungsparameter wurden auf einem Schwingrheometer Modell R100 von Monsanto bestimmt und sind in Tabelle 8b angegeben. Das Rheometer mißt das Drehmoment als Funktion der Zeit. „T5" ist die Zeit, die vergeht, bis das Drehmoment 5% seines Maximalwertes erreicht. „T90" ist die Zeit, die vergeht, bis das Drehmoment

90% seines Maximalwertes erreicht. Diese Werte entsprechen annähernd der Verarbeitungszeit bzw. der Härtezeit der Zusammensetzung.

[0168] Tabelle 8b zeigt für jede Probe die Härtungszeiten (T90 und T5) und die Entfärbungszeit (BT) bei 27°C. Es wurde gefunden, daß das SiH/Vinyl-Verhältnis, das Vinyl/Pt-Verhältnis und die Farbstoffkonzentration alle wesentlich zur Entfärbungszeit beitragen. Besonders hilfreich ist es, die Daten in Bezug auf die Entfärbungszeit und das Verhältnis BT/T90 zu prüfen. Das SiH/Vinyl-Verhältnis war die bedeutsamste Variable (d. h. hatte die stärkste Auswirkung auf die BT). Die Versuche Nr. 1, 3, 5, 7 und 13 wiesen alle SiH/Vinyl-Verhältnisse von weniger als 1,0 auf. Es sei bemerkt, daß eine Entfärbung nur bei Versuch Nr. 3 (welcher eine niedrige Farbstoffkonzentration und ein hohes Vinyl/Pt-Verhältnis aufwies) beobachtet wurde.

[0169] Die Auswirkung der einzelnen Variablen kann bestimmt werden, indem ausgewählte Versuchspaare betrachtet werden. Wird z. B. der Versuch Nr. 2 mit Nr. 4, der Versuch Nr. 6 mit Nr. 8, oder der Versuch Nr. 15 mit Nr. 16 verglichen, kann entnommen werden, welche Auswirkung die Änderung des Vinyl/Pt-Verhältnisses hat. Im allgemeinen verringert eine Erhöhung der Pt-Menge sowohl die BT als auch das BT/T90-Verhältnis. Dem Vergleich des Versuches Nr. 2 mit Nr. 6, des Versuches Nr. 4 mit Nr. 8 oder des Versuches Nr. 17 mit Nr. 18 kann die Auswirkung der Farbstoffkonzentration entnommen werden. Im allgemeinen verlängert eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration die BT und erhöht das BT/T90-Verhältnis.

[0170] Das BT/T90-Verhältnis läßt auf die Beziehung zwischen Härtezeit und Entfärbungszeit schließen. Als Zusammensetzungen, die die Härtezeit anzeigen, können allgemein jene Massen bezeichnet werden, die ein BT/T90-Verhältnis von etwa 1,0 aufweisen. Zusammensetzungen mit BT/T90-Verhältnissen, die größer als etwa 1,2 sind, sind für diesen Zweck weniger geeignet. Zusammensetzungen mit einem BT/T5-Verhältnis von etwa 1,0 können brauchbare Verarbeitungszeitanzeiger sein.

Tabelle 8a

Katalysatorpaste (Teile)				Basispaste (Teile)			
Versuch	Katalysator	vinyl-terminiertes Polydi-methylsiloxan	Aerosil R202	Vernetzer	vinyl-terminiertes Polydi-methylsiloxan	Farbstoff Nr. 2	Aerosil R202
1	0,0148	49,985	5	3,65	46,35	0,00061	5
2	0,013	49,987	5	15,4	34,6	0,00061	5
3	0,0931	49,907	5	3,64	46,36	0,00061	5
4	0,0819	49,918	5	15,39	34,61	0,00061	5
5	0,0148	49,985	5	3,65	46,35	0,01020	5
6	0,013	49,987	5	15,4	34,6	0,01020	5
7	0,0931	49,907	5	3,64	46,36	0,01020	5
8	0,0819	49,918	5	15,39	34,61	0,01020	5
9	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5
10	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5
11	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5
12	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5
13	0,0377	49,962	5	2,25	47,75	0,00250	5
14	0,0297	49,97	5	23,03	26,97	0,00250	5
15	0,00795	49,99	5	7,66	42,34	0,00250	5
16	0,1596	49,84	5	7,65	42,35	0,00250	5
17	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00025	5
18	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,02500	5
19	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5
20	0,0357	49,964	5	7,66	42,34	0,00250	5

Tabelle 8b								
Versuch	SiH/Si-Vi	Si-Vi/Pt	Farbstoff (g)	Entfärbungszeit (s)	T90 (s)	T5 (s)	Entfärbungszeit/T90	Entfärbungszeit/T5
1	0,82	112,4	0,00061	> 10000	586	259	>20	>40
2	3,95	112,4	0,00061	82	114	85	0,72	0,96
3	0,82	17,9	0,00061	160	371	164	0,43	0,98
4	3,95	17,9	0,00061	52	82	45	0,63	1,16
5	0,82	112,4	0,01020	>10000	552	240	>20	>40
6	3,95	112,4	0,01020	110	94	59	1,17	1,86
7	0,82	17,9	0,01020	>10000	354	153	>30	>60
8	3,95	17,9	0,01020	70	82	45	0,85	1,56
9	1,8	44,8	0,00250	174	178	109	0,98	1,60
10	1,8	44,8	0,00250	164	191	114	0,86	1,44
11	1,8	44,8	0,00250	167	178	110	0,94	1,52
12	1,8	44,8	0,00250	170	189	113	0,9	1,50
13	0,5	44,8	0,00250	>10000	411	250	>25	>40
14	6,5	44,8	0,00250	39	52	32	0,75	1,22
15	1,8	201	0,00250	272	273	147	1	1,85
16	1,8	10	0,00250	102	162	85	0,63	1,20
17	1,8	44,8	0,00025	136	175	108	0,78	1,26
18	1,8	44,8	0,02500	232	180	111	1,29	2,09
19	1,8	44,8	0,00250	160	182	112	0,88	1,43
20	1,8	44,8	0,00250	187	176	109	1,06	1,72

Beispiel 9

[0171] Einige andere der in den Beispielen 1 und 4 bewerteten Farbstoffe wurden nach folgendem Verfahren in füllstoffhaltige Form- oder Zahnabdruckmassenzusammensetzungen eingemischt.

[0172] Füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzungen (C9) wurden hergestellt, indem in einem 225-ml-Semco-Rohr 0,014 Teile Farbstoff, gelöst in 0,7 ml $CHCl_3$, zu einer Stammlösung des Katalysators, die 96,73 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP", von Vorbereitungsbeispiel 2), 0,76 Teile Silwet L-77 und 2,51 Teile Platinkatalysator (Pt-Katalysator vom Karstedttyp, 2 bis 3% Pt in vinyldimethylsiloxy-terminiertem Polydimethylsiloxan, in ähnlicher Weise, wie in Vorbereitungsbeispiel 1a beschrieben, hergestellt, mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s) enthielt, gegeben wurden. Es wurden 10 Teile Quso WR-55 zugegeben und mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 5 min gemischt. Es wurden 60 Teile Imsil A-25 zugegeben und 5 min gemischt, wonach 30 Teile Imsil A-25 zugegeben wurden und weitere 30 min gemischt wurde, was eine farbige Paste ergab.

[0173] Füllstoffhaltige Basiszusammensetzungen (B9a und B9b) wurden durch das folgende Verfahren hergestellt. B9a: 178 Teile Vernetzer („XL1"), 620 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 11,2 Teile Silwet L-77 und 80 Teile Quso WR-55 wurden in einen 1-Gallonen-Ross-Mischer gegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt. 480 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt. Zum Schluß wurden 240 Teile Imsil A-25 zugegeben und unter Vakuum 50 min mit 30 U/min gemischt, was eine gebrochen weiße Paste ergab. B9b: 66 Teile Vernetzer („XL1"), 231 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 4,2 Teile Silwet L-77 und 30 Teile Quso WR-55 wurden in einen 1-Quart-Ross-Mischer gegeben und 5 min mit 40 U/min gemischt. 179 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und 5 min mit 40 U/min gemischt. Zum Schluß wurden 90 Teile Imsil A-25 zugegeben und unter Vakuum 50 min mit 40 U/min gemischt, was eine gebrochen weiße Paste ergab.

[0174] Etwa gleiche Volumina von C9 und B9a (Versuche 1, 2 und 6–10) oder C9 und B9b (Versuche 3–5) wurden in die Kammern einer Zweizylindermischpatrone gegeben und gemischt, indem sie durch ein statisches Mischelement hindurch extrudiert wurden. Die gemischten Pasten härteten in ungefähr 3 bis 3,5 min (wobei die Härtungszeit als T90 bei 27°C definiert ist). Die Entfärbungszeiten, die als die Zeit definiert sind, die bis zur vollständigen Entfärbung (verglichen mit einem ohne Farbstoff hergestellten Referenzbeispiel) vergeht, sind nachstehend in Tabelle 9a aufgeführt.

Tabelle 9a

Versuch	Farbstoff	Anfangsfarbe	Entfärbungszeit (80° F)
1	keiner	gebrochen weiß	NA
2	Nr. 2	blau	4 min
3	Nr. 53	pink	5 min
4	Nr. 60	purpur	6 min
5	Nr. 56	pink	4 min
6	H	pink	DNBC[1]
7	E	pink	DNBC[1]
8	L	purpur	DNB[2]
9	K	blau	DNB[2]
10	M	blau	DNB[2]

[1]in 90–120 nun fand eine etwa 80–90%ige Entfärbung statt, die Probe entfärbte sich jedoch auch nach 72 h nicht vollständig („DNBC").
[2]„DNB" = Entfärbte sich nicht

Beispiel 10

[0175] Einige andere füllstoffhaltige Form- oder Zahnabdruckmassenzusammensetzungen wurden unter Verwendung des Farbstoffes Nr. 2 und auch eines die Härtung nicht anzeigenden Pigmentes hergestellt, wodurch ihnen sowohl eine einzigartige Anfangsfarbe beim Mischen als auch Endfarbe im gehärteten Zusand zu verleihen.

[0176] Die Härtung anzeigende Basiszusammensetzungen für die Abdruckmassen (B10) wurden hergestellt, indem 22,4 Teile Silwet L-77, 356 Teile Vernetzer („XL1"), 1239 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP") und 0,23 Teile Farbstoff Nr. 2 (zugegeben als 0,05 gew.-%ige Lösung in $CHCl_3$) in einen Ross-Mischer gegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt wurden. Dann wurden 160 Teile Quso WR-55 zugegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt. 960 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt, wonach 480 Teile Imsil A-25 zugegeben wurden und unter Vakuum weitere 50 min mit 30 U/min gemischt wurde, was eine blaue Abdruckmassenbasispaste ergab.

[0177] Katalysatorzusammensetzungen für die Abdruckmassen (C10) wurden hergestellt, indem 11,2 Teile Silwet L-77, 783 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 16,4 Teile Pt-Katalysator (wie in Vorbereitungsbeispiel 1a beschrieben, aber verdünnt mit „LMWP") und entweder 8 Teile Rotpigment (erhältlich von Warner-Jenkinson, St. Louis, MO als Nr. K7183 D&C Rot Nr. 7 Calciumpigmentfarbstoff) oder 16 Teile Gelbpigment (erhältlich von der Red Spectrum, Inc., Minneapolis, MN als Gelb Nr. 1604404) in einen Ross-Mischer gegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt wurden. 80 Teile Quso WR-55 wurden zugegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt. 480 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und 5 min mit 30 U/min gemischt, wonach 240 Teile Imsil A-25 zugegeben wurden und unter Vakuum weitere 50 min mit 30 U/min gemischt wurde, was eine rosarote (C10a) oder gelbe (C10b) Abdruck-Katalysatorpaste ergab.

[0178] Etwa gleiche Volumina von C10 und B10 wurden in die Kammern einer Zweizylindermischpatrone gegeben und gemischt, indem sie durch ein statisches Mischelement hindurch extrudiert wurden. Die gemischten Pasten härteten in ungefähr 3 bis 3,5 min (27°C). Die Anfangsfarbe der Abdruckpaste aus C10a/B10 ist purpur und entfärbt sich in ungefähr 3,5 min zu einer rosaroten Farbe. Die Anfangsfarbe der Abdruckpaste aus C10b/B10 ist grün und entfärbt sich in ungefähr 3,5 min zu einer gelben Farbe.

Beispiel 11

[0179] Die Auswirkung des Hydrosilylierungsinhibitors Diethylmaleat (DEM) auf die Gelierzeit und die Entfärbungszeit härtbarer Zusammensetzungen bei 25°C und 85°C wurde untersucht.

[0180] Eine Stammlösung des Farbstoffes und des Katalysators (SDC11) wurde hergestellt, indem 0,0034 g des Farbstoffes Nr. 2 und etwa 0,10 g Dichlormethan in ein Glasgefäß gefüllt wurden. Etwa 50,0 g der Stammzusammensetzung C1 (von Vorbereitungsbeispiel 2) wurden in das Glasgefäß gefüllt und mit einem hölzeren Mundspatel bis zur Homogenität gemischt. Ähnlich wurde eine Stammlösung des Farbstoffes und der Basis (SDB11) hergestellt, indem 0,0034 g des Farbstoffes Nr. 2, etwa 0,10 g Dichlormethan und etwa 50,0 g der Stammzusammensetzung B1 (von Vorbereitungsbeispiel 2) in ein anderes Glasgefäß gefüllt und die Komponenten mit einem hölzeren Mundspatel gemischt wurden, bis sie homogen waren. 3 Proben, die verschiedene Mengen Diethylmaleat enthielten, wurden hergestellt, indem 0,1 bzw. 5 µl Diethylmaleat in getrennte 1,5-Dram-Glasampullen gefüllt wurden. Jede der Ampullen wurde etwa 0,50 g der Stammlösung SDC11 und 0,50 g der Stammlösung SDB11 befällt, 30 s gründlich mit einem Mischstab gemischt und auf Gelierzeit und Entfärbungszeit bei 25°C untersucht.

[0181] Eine zweite Serie gleichartiger Proben wurde bei 85°C auf Gelier- und Entfärbungszeit bewertet. Ein Mikroskopobjektträger aus Glas wurde auf eine auf 85°C erwärmte heiße Platte gelegt. Drei Proben, die verschiedene Mengen Diethylmaleat enthielten, wurden hergestellt, indem 0,1 bzw. 5 µl Diethylmaleat in getrennte 1,5-Dram-Glasampullen gefüllt wurden. In jede der Ampullen wurden etwa 0,50 g der Stammlösung SDC11 und 0,50 g der Stammlösung SDB 11 gefüllt, 30 s gründlich mit einem Mischstab gemischt und 1 Tropfen (~0,05 g) des Gemisches wurde auf den angewärmten Glasobjektträger aufgebracht. Diese Proben wurden sowohl auf Gelierzeit als auch Entfärbungszeit abgetastet und visuell untersucht. In Tabelle 11a sind die zugegebenen Mengen an Diethylmaleat und die Gelier- und Entfärbungszeiten bei 25°C und 85°C dargelegt.

Tabelle 11a

Versuch Nr.	DEM (ml)	Gelierzeit (25 °C)	Entfärbungszeit (25 °C)	Gelierzeit (85 °C)	Entfärbungszeit (85 °C)
1	0	135 s	210 s	8 s	12 s
2	1	1,5 h	8 h	22 s	20 s
3	5	>>48 h	deutliche Entfärbung in 48 h	81 s	15 s

[0182] Die Daten zeigen, daß die Zugabe von DEM zu durch Hydrosiliylierung härtbaren Zusammensetzungen, Zusammensetzungen ergibt, die bei Raumtemperatur stabil sind und die bei erhöhten Temperaturen gehärtet und bei ihrer Härtung überwacht werden können. Steigende Mengen an DEM führen dazu, daß die Entfärbung bei 85°C eher als die Gelierung stattfindet, wodurch mögliche Anzeiger für die Verarbeitungszeit, Gelierzeit und Härtezeit bereitgestellt werden.

Beispiel 12

[0183] Die Auswirkung zweier zusätzlicher Quellen aktiven Wasserstoffs (Proton) auf die Gelierzeit und die Entfärbungszeit härtbarer Zusammensetzungen bei Raumtemperatur wurde bewertet. Vier Proben, die verschiedene Mengen Dodecanol („DDL") enthielten, wurden hergestellt, indem indem 0, 5, 10 bzw. 20 µl DDL in getrennte 1,5-Dram-Glasampullen gefüllt wurden. Jede Ampulle wurde mit etwa 0,50 g der Stammlösung SDC1 und 0,50 g der Stammlösung SDB 1 befüllt, 30 s mit einem Mischstab gründlich gemischt und auf Gelierzeit und Entfärbungszeit bei 25°C untersucht.

[0184] Eine zweite Serie von Proben, die verschiedene Mengen Essigsäure („AA") enthielten, wurde auf Gelier- und Entfärbungszeit bei 25°C bewertet. 4 Proben, die verschiedene Mengen Essigsäure enthielten, wurden hergestellt, indem 0, 1, 5 bzw. 10 µl AA in getrennte 1,5-Dram-Glasampullen gefüllt wurden. Jede Ampulle wurde mit etwa 0,50 g der Stammlösung SDC1 und 0,50 g der Stammlösung SDB1 befüllt, 30 s gründlich mit einem Mischstab gemischt und auf Gelierzeit und Entfärbungszeit bei 25°C untersucht.

[0185] Die Ergebnisse beider Versuche sind in Tabelle 12a dargestellt.

Tabelle 12a				
Versuch Nr.	Anzeigehilfsstoffe	(µl)	Gelierzeit (25 °C)	Entfärbungszeit (25 °C)
1	DDL	0	158 s	244 s
2	DDL	5	160 s	244 s
3	DDL	10	167 s	250 s
4	DDL	20	190 s	310 s
5	AA	0	150 s	220 s
6	AA	1	154 s	150 s
7	AA	5	240 s	140 s
8	AA	10	600 s	~150 s (leicht blaue Färbung)

[0186] Die Daten zeigen, daß die Zugabe von DDL zu durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzungen zu minimalen Änderungen der Gelier- und Entfärbungszeiten führt. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von AA jeweils zu längeren Gelierzeiten und kürzeren Entfärbungszeiten bei Raumtemperatur. Daher kann die Zugabe von Hilfsstoffen zu Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zur Einstellung der Beziehung zwischen der Farbänderung und der Härtungsreaktion genutzt werden.

Beispiel 13

[0187] In den folgenden Beispielen wird die Anzeige der Härtungsinhibierung demonstriert, wobei die vorstehend in den Beispielen 9 und 10 als Beispiele angeführten die Härtung anzeigenden Zahnabdruckmassen verwendet werden. Ein im Handel erhältlicher „Acrylat"klebstoff (Scotchbond Multipurpose Dental Adhesive „SBMP", erhältlich von 3M, St. Paul, MN) wurde auf einen etwa 5 mm × 5 mm großen Teil eines Glasmikroskopobjektträgers aufgetragen. Es wird manchmal beobachtet, daß Acrylatklebstoffe die Härtung von Zahnabdruckmassen, die über einen Hydrosilylierungsmechanismus härten, verzögern oder hemmen. Eine pinkfarbene Abdruckpaste von Beispiel 10 (C10a/B10) wurde durch einen statischen Mischer hindurch extrudiert und auf einen großen Teil des Objektträgers einschließlich des mit dem SBMP beschichteten Bereiches aufgetragen. Das Gros der Abdruckmasse zeigte in ungefähr 3,5 min eine Farbänderung von pink nach rot/pink. Es sei jedoch bemerkt, daß der zuvor mit SBMP beschichtete Bereich eine purpurfarbene Färbung behielt (was anzeigte, daß dieser Bereich nicht vollständig gehärtet war). Ähnliche Ergebnisse wurden für die Zusammensetzungen C10b/B10 (von Beispiel 10) und Versuch 2 von Beispiel 9 beobachtet.

[0188] Ein zweiteiliger (blauer Katalysator- und weißer Basis-) die Härtung anzeigender Abdruckkitt, ähnlich dem in Beispiel 17 beschriebenen, wurde unter zwei Reihen von Mischbedingungen bewertet. Jeweils etwa 5 g des Katalysator- und Basiskitts wurden per Hand gemischt, wobei Vinylhandschuhe getragen wurden, bis eine homogene blaue Paste erhalten wurde. Die Paste wurde zu einem Ball gerollt und härten gelassen. Eine zweite vergleichbare Mischung aus der Katalysator- und der Basiszusammensetzung wurde unter Verwendung von Latexhandschuhen hergestellt. Es ist bekannt, daß Latexhandschuhe manchmal die Asuhärtung von Zahnabdruckmassen, die über einen Hydrosilylierungsmechanismus härten, verzögern oder hemmen. Auch dieser Materialball wurde härten gelassen.

[0189] Beide Bälle härteten in Masse. Die mit den Vinylhandschuhen gemischte Probe entfärbte sich zu einer weißen homogenen Probe. Die mit den Latexhandschuhen gemischte Probe zeigte jedoch blaue und weiße Schlieren. Es wird angenommen, daß diese Schlierenbildung eine auf die Verunreinigung durch die Latexhandschuhe zurückzuführende unvollständige Härtung anzeigt.

Beispiel 14

[0190] Eine Stammpaste der Abdruckmassenbasis (B14) wurde formuliert, indem 150 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP"), 4,1 Teile Organohydropolysiloxan-Vernetzer (PS 122,5, erhältlich von der United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) und 30 Teile des Füllstoffes Imsil A-25 zusammengemischt wurden.

[0191] Eine Stammlösung des Farbstoffes M wurde hergestellt, indem 0,05 Teile Farbstoff in 0,87 Teilen Toluol aufgelöst wurden. Eine Stammlösung des Farbstoffes Nr. 2 (DS14) wurde hergestellt, indem 0,05 Teile des Farbstoffes Nr. 2 in 1,74 Teilen Toluol aufgelöst wurden. Außerdem wurde eine Stammpaste des Farbstoffes Nr. 2 (DP14) hergestellt, indem 5 Teile Farbstoff und 5 Teile Quarzmehl Aerosil R976 (erhältlich von der Degussa Corp., Dublin, OH) unter Verwendung einer Dreiwalzenmühle in 90 Teilen vinyldimethyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 1,0 Pa·s („VLMWP"), erhältlich von der OSi Specialties Inc., Danbury, CT) dispergiert wurden. Eine Stammlösung des Katalysators Chlorplatinsäure ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, „CPA") wurde hergestellt, indem 0,04 Teile CPA in 0,79 Teilen Isopropanol aufgelöst wurden.

[0192] Die Härtung anzeigende Formulierungen wurden hergestellt, indem ausreichende Mengen Farbstoff und Katalysator zu 30,7 Teilen der Basispaste (B14) zugegeben wurden, um 100 ppm Farbstoff (bezogen auf LMWP) und 30 ppm Pt (bezogen auf LMWP) zu erhalten, und per Hand gemischt wurde. Die Formulierungen wurden, wie in Tabelle 14a gezeigt, auf Gelierpunkt, Härtungspunkt und Entfärbungspunkt überwacht.

Tabelle 14a

Versuch	Farbstoff	Gelierpunkt	Härtungspunkt	Entfärbungspunkt
1	M	70-80 min	180-240 min	DNB[1]
2	Nr. 2[2]	>300 min	<1200 min	PB[3]
3	Nr. 2[4]	>300 min	<1200 min	PB

[1]"DNB" = entfärbte sich nicht nach 72 h.
[2]In Form einer Toluollösung (DS14).
[3]"PB" = Es fand eine teilweise Entfärbung statt.
[4]In Form einer dispergierten Paste (DP14).

[0193] Es sei bemerkt, daß der Vergleichsfarbstoff M im Zeitraum von 72 h, nachdem die Härtungsreaktion gestartet wurde, keine Entfärbung zeigte, während der Farbstoff Nr. 2 in dieser nichtbevorzugten Zusammensetzung noch eine teilweise Entfärbung zeigte.

Beispiel 15

[0194] Der vorstehende Versuch wurde mit folgenden Änderungen wiederholt: 1) die Farbstoffkonzentration wurde (bezogen auf LMWP) auf 200 ppm erhöht; 2) eine CPA-Stammlösung wurde hergestellt, indem 0,10 Teile CPA in 0,97 Teilen Isopropanol aufgelöst wurden; und 3) den angezeigten Versuchsnummern wurden pro 15,3 Teile Abdruckpaste 0,15 Teile des grenzflächenaktiven Mittels Silwet L-77 zugegeben. Die Formulierungen wurden, wie in Tabelle 15a gezeigt, auf Gelierpunkt, Härtungspunkt und Entfärbungspunkt überwacht.

Tabelle 15a

Versuch	Silwet	Farbstoff	Gelierpunkt	Härtungspunkt	Entfärbungspunkt
1	Nein	M	120 min	<1320 min	DNB[1]
2	Ja	M	>420 min	<1320 min	DNB
3	Nein	Nr. 2[2]	>1440 min	<2880 min	DNB
4	Ja	Nr. 2[2]	230 min	<1320 min	230 min

[1]„DNB" = entfärbte sich nicht nach 72 h
[2]In Form einer Toluollösung (DS14).

[0195] Die Zusammensetzung, die Silwet und den Farbstoff Nr. 2 enthielt (Versuch 4), zeigte eine Entfärbung, während die Zusammensetzung, die Silwet und den Vergleichsfarbstoff M enthielt (Versuch 2), sich nicht entfärbte.

Beispiel 16

[0196] Eine Katalysatorstammlösung (C16A) wurde hergestellt, indem 400 Teile vinyldimethyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") mit 11 Teilen Pt-Katalysator (von Vorberei-

tungsbeispiel 1a) vereinigt wurden. Eine Katalysatorstammlösung (C16S) wurde hergestellt, indem 400 Teile vinyldimethyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") mit 11 Teilen Pt-Katalysator (von Vorbereitungsbeispiel 1a) und 8 Teilen des grenzflächenaktiven Mittels Silwet L-77 vereinigt wurden. Eine Basisstammlösung (B16) wurde hergestellt, indem 12,5 Teile Organohydropolysiloxan-Vernetzer („XL1") mit 0,25 Teilen des Inhibitors 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan („DVTMDS") vereinigt wurden. Zu 20 Teilen der Katalysatorlösungen C16A oder C16S wurden 0,04 Teile DP14 zugegeben. Zur Herstellung von Abdruckmassenpasten wurden synthetische oder mineralische Füllstoffe gemäß Tabelle 16a zugegeben. Diese Pasten wurden gehärtet, indem 2,55 Teile der Basisstammlösung B16 zugegeben wurden und 120 s gemischt wurde. Die Anfangsfarbe, Gelierzeit, Härtungszeit und Entfärbungszeit sind für jeden Versuch in Tabelle 16a aufgeführt.

Tabelle 16a

Versuch[1]	Füllstoff[2], Teile	Farbe	Gelierzeit	Härtungszeit	Entfärbungszeit
1A	kein	blau	6,5 min	9 min	9 min
1S	kein	blau	6,5 min	9 min	9 min
2A	Imsil, 4	blau-grau	6,5 min	9 min	>20 min
2S	Imsil, 4	blau	6,5 min	9 min	9 min
3A	Vicron, 4	blau	6,0 min	9 min	9 min
3S	Vicron, 4	blau	6,0 min	9 min	9 min
4A	Talkum, 4	blau-grau	6,0 min	9 min	>15 min
4S	Talkum, 4	blau	6,0 min	9 min	12 min
5A	Aluminiumoxid, 4	blau	5,0 min	8 min	8 min
5S	Aluminiumoxid, 4	blau	6,0 min	9 min	9 min
6A	Quso, 2	blau	5,0 min	7 min	7 min
6S	Quso, 2	blau	5,0 min	7,5 min	7,5 min
7A	Aerosil R976, 1	blau-grün	5,0 min	7 min	>20 min
7S	Aerosil R976, 1	blau	5,0 min	7 min	7 min
8A	Cabosil M5, 1	grün	4,0 min	6 min	>20 min
8S	Cabosil M5, 1	blau	4,5 min	6,5 min	6,5 min

[1]Versuchsnummer mit einem „A" enthalten die Katalysatorstammlösung C16A, während Versuchsnummern mit einem „S" die Katalysatorstammlösung C16S enthalten.
[2]„Quso" = Quso WR-55 „Carbosil M5" = hydrophiles Quarzmehl, erhältlich von der Cabot Corp., Tuscola, IL „Imsil" = Imsil A-25 „Vicron" = Vicron 45-3 Calciumcarbonat, erhältlich von der Pfizer, Inc., New York, NY „Talkum" = Beaverwhite 200 wasserhaltiges Magnesiumsilicat erhältlich von der Cyprus Industrial Minerals Inc., Englewood, CO „Aluminiumoxid" = A208 Aluminiumhydroxid, erhältlich von der R. J. Marshall, Inc., Southfield, MI.

[0197] Es sei bemerkt, daß die Einschließung bestimmter Füllstoffe anscheinend sowohl die Anfangsfarbe der Paste als auch die Entfärbungszeit beeinflußt. Mit Silwet L-77 kann der Effekt bei Füllstoffen, welche die Farbe und die Entfärbungszeit beeinflussen, umgesteuert werden.

Beispiel 17

[0198] Die Katalysator- und die Basispaste für eine die Härtung anzeigende Abdruckkittmasse wurden hergestellt, indem die folgenden Bestandteile in einem 1-Gallonen-Ross-Mischer gemischt wurden.

Tabelle 17a		
Bestandteil	Katalysator (Teile)	Basis (Teile)
LMWP	5,80	5,00
HMWP[1]	13,60	11,70
Pt-Katalysator[2]	0,60	--
Venetzer[3]	--	3,10
Mineralöl[4]	6,50	6,50
Vicron 45-3	36,75	36,75
Imsil A-25	36,75	36,75
Silwet L-77	--	0,35
DVTMDS	--	0,0067
Farbstoff Nr. 2	--	0,006

[1]"HMWP" = vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 60 Pans und einem Molekulargewicht von etwa 60000 g/mol.
[2]Von Vorbereitungsbeispiel 1a.
[3]„Vernetzer" = ein Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymer mit einer Viskosität zwischen etwa 50 und 70 mPa·s und etwa 0,13% aktivem Wasserstoff („XL2").
[4]„Mineralöl" = Kaydol™ weißes Mineralöl, USP-rein, erhältlich von der Witco Chemical Corp., Conneborn Div., Chicago, IL.

[0199] Die Katalysator- und die Basispaste für die Abdruckkittmasse wurden zu einer die Härtung anzeigenden Formulierung mit T5 = 127 s; einer T90 = 190 s; und Entfärbungszeit = 292 s bei 27°C zusammengemischt.

Beispiel 18

[0200] Herstellung einer Silwet-freien Abdruckmasse. Die Katalysator- und die Basispaste für die Abdruckmasse wurden hergestellt, indem die folgenden Bestandteile gemischt wurden.

Tabelle 18a		
Bestandteil	Katalysator (Teile)	Basis (Teile)
VLMWP	83,1	51,2
Pt-Katalysator[1]	3,04	--
Venetzer[2]	--	34,12
DVTMDS	--	0,07
Vicron 45-3	107,5	108,5
Quso WR-55	6,1	7,1
Farbstoff Nr. 2	0,014	--

[1]Vorbereitungsbeispiel 1a.
[2] „XL2"

[0201] Die Katalysator- und die Basispaste wurden in getrennte Zylinder einer Zweizylinderspritze gegeben und durch ein statisches Mischelement hindurch extrudiert. Die Masse wies eine T5 = 129 s; eine T90 = 160 s; und eine Entfärbungszeit = 240 s bei 27°C auf.

Beispiel 19

[0202] Herstellung größenreduzierter Bauschleifgußformen. Katalysator- und Basisstammlösungen zur Verwendung bei der Herstellung größenreduzierter Gußformen wurden hergestellt, indem folgende Bestandteile gemischt wurden:

Tabelle 19a		
Bestandteil	Katalysator (Teile)	Basis (Teile)
LMWP	1325	1010
HMWP	667	667
Pt-Katalysator[1]	8	--
Vernetzer[2]	--	320
DVTMDS	--	3
VMP Naphtha	2000	2000

[1]Vorbereitungsbeispiel 1a.
[2]„XL2"

[0203] Die Katalysator- und die Basislösung wurden gemischt und auf ein flaches strukturiertes Werkzeug gegossen. Das System wurde verschlossen, um die Lösungsmittelverdampfung zu verhindern. Nach 3 h härtete das Material und über einen Zeitraum von etwa 15 min fand eine Farbänderung von blau nach klar statt. An diesem Punkt wurde die gehärtete Probe aus dem Werkzeug entnommen und man ließ das Lösungsmittel verdampfen, wodurch eine auf 50% des ursprünglichen Werkzeugvolumens größenreduzierte Gußform hergestellt wurde.

Beispiel 20

[0204] Eine Stammlösung des Katalysators und Harzes (C20) wurde hergestellt, indem 190 Teile VLMWP, 4,72 Teile Platinkatalysator von Vorbereitungsbeispiel 1a und 3,30 Teile Silwet L-77 gemischt wurden. Eine Stammlösung der Basis und des Harzes (B20) wurde hergestellt, indem 193 Teile VLMWP, 0,21 Teile Divinyltetramethyldisiloxan, 98,82 Teile XL2 und 4,95 Teile Silwet L-77 gemischt wurden. Eine Farbstoffstammpaste (DP20) wurde unter Verwendung einer Dreiwalzenmühle aus 83 Teilen VLMWP, 12 Teilen Quso WR-55 und 5 Teilen Farbstoff Nr. 2 hergestellt. Katalysatorpasten für die Abdruckmassen wurden hergestellt, indem 90 Teile C20, 10 Teile Quso WR-55, 100 Teile Imsil A-25 und gegebenenfalls 0,30 Teile DP20 gemischt wurden. Basispasten für die Abdruckmassen wurden hergestellt, indem 90 Teile B20, 10 Teile Quso WR-55, 100 Teile Imsil A-25 und gegebenenfalls 1,4 Teile fluoreszierendes Pink- oder Gelbpigment (Aurorapink AX-11 oder Saturngelb AX-17, erhältlich von der DAY-GLO Color Corp., Cleveland, OH) gemischt wurden. Härtende Abdruckpasten wurden hergestellt, indem die Katalysator- und die Basispaste in getrennte Zylinder einer Zweizylinderspritze gegeben und durch einen statischen Mischer hindurch extrudiert wurden.

[0205] Die Anfangs- und die Endfarbe wurden unter Verwendung eines computergestützten Farbspektralphotometers (ein Milton Roy Diano Match Scan II Zweistrahlspektralphotometer mit einer Diffuslichtquelle) bestimmt. Die Messungen wurden unter Verwendung eines Probenflächenausschnittes mit einem Durchmesser von 25 mm und mit eingeschlossener Spiegelreflexion durchgeführt. Die Oberflächenfarben 3 mm dicker Platten der Abdruckpasten wurden gemessen und im CIE L*A*B Farbensystem aufgetragen (wie in „Principles of Color Technology", 2. Aufl., BILLMEYER & SALTZMAN (1981) beschrieben). Dieses System basiert auf einem dreidimensionalen Farbenraum, bei dem die positive X-Achse rot entspricht, die negative X-Achse grün entspricht, die positive Y-Achse gelb entspricht, die negative Y-Achse blau entspricht und die Z-Achsen von 0 (schwarz) bis 100 (weiß) gehen, wobei der Ursprung bei 50 liegt.

Tabelle 20a				
Versuch	Farbstoff	Pigment	Anfangsfarbe der Zusammensetzung	Endfarbe der Zusammensetzung nach der Härtung
1	kein	kein	gebrochenes weiß	gebrochenes weiß
2	+	kein	blau	gebrochenes weiß
3	kein	pink	pink	pink
4	+	pink	purpur	pink
5	kein	gelb	gelb	gelb
6	+	gelb	grün	gelb

Tabelle 20b				
Lauf	Anfangs-L*A*B-Farbe (unmittelbar nach dem Mischen)	End-L*A*B-Farbe (nach der Härtung)	Unterschied der Endfarben (ΔE^*)[1] zwischen der Probe mit Farbstoff und der Kontrollprobe ohne Farbstoff	Farbunterschied (ΔE^*) zwischen Anfangs- und Endfarbe
1	70,00 / 2,01 / 6,68	70,04 / 1,91 / 6,88	0,71	0,23
2	63,03 / –6,52 / –4,67	69,94 / 1,36 / 6,44		15,27
3	63,14 / 26,50 / –0,65	63,11 / 26,31 / –0,51	2,93	0,24
4	57,82 / 9,93 / –9,80	62,80 / 23,63 / –1,66		16,70
5	71,66 / –3,71 / 20,73	71,70 / –3,66 / 20,68	1,97	0,08
6	63,02 / -13,17 / 8,13	70,17 / –4,36 / 19,65		16,17

[1] „$\Delta E^{*"} = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (A_1^* - A_2^*)^2 + (B_1^* - B_2^*)^2]^{½}$, wobei $L_1^*A_1^*B_1^*$ und $L_2^*A_2^*B_2^*$ die Farben der Proben sind, die verglichen werden. Als allgemeine Regel gilt, Farben die sich um weniger als etwa 3 ΔE^*-Einheiten unterscheiden, können vom menschlichen Auge nicht ohne weiteres unterschieden werden.

[0206] Dieser Versuch veranschaulicht, daß mit der Umsetzung und Härtung der Zusammensetzungen eine vollständige Entfärbung des Farbstoffes stattfindet. Dies zeigt der Vergleich der Endfarben der Proben mit Farbstoff Nr. 2 und ohne Farbstoff Nr. 2. Der Unterschied zwischen den Endfarben (d. h. nach der Härtung) von Versuch Nr. 1 und Versuch Nr. 2 beträgt z. B. 0,71 ΔE^*-Einheiten. Dieser geringe Farbunterschied würde weit unter dem Wert liegen, der durch das menschliche Auge wahrnehmbar wäre. Ebenso ergibt der Vergleich der Versuche 3 und 4 und der Versuche 5 und 6 ΔE^*-Werte, die unter dem Wert liegen, welcher durch das menschliche Auge leicht wahrnehmbar ist.

[0207] Dieser Versuch veranschaulicht auch, daß die Farbänderungen, die in den Proben, die einen die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten, stattfinden, ohne weiteres wahrnehmbar sind. Die Versuche 1, 3 und 5 enthalten keinerlei die Härtung anzeigenden Farbstoff und ändern die Farbe infolge des Härtungsprozesses nicht (die ΔE^*-Werte für diese Versuche sind 0,23, 0,24 bzw. 0,08). Die Versuche 2, 4 und 6 enthalten jeweils einen die Härtung anzeigenden Farbstoff. Es sei bemerkt, daß die Versuche im Verlauf der Härtung der Proben auch starke Farbänderungen (15,27, 16,70 bzw. 16,17) zeigen. Für Zahnabdruckmassen (und ähnliche Zusammensetzungen, welche durch das menschliche Auge überwacht werden) braucht das durch den Farbstoff gezeigte Ausmaß der Farbänderung nur das durch das menschliche Auge wahrnehmbare Ausmaß der Änderung. Bevorzugt zeigt die Abdruckmasse beim Härten eine Farbänderung von mindestens 5 ΔE^*-Einheiten, wenn sie wie vorstehend beschrieben geprüft wird. Stärker bevorzugt zeigt die Abdruckmasse beim Härten eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE^*-Einheiten. Am meisten bevorzugt zeigt die Abdruckmasse beim Härten eine Farbänderung von mindestens 15 ΔE^*-Einheiten.

[0208] **Fig.** 1 veranschaulicht ΔE^* graphisch als Funktion der Härtungszeit für die Versuche 2, 4 und 6. Zur Erstellung dieser Diagramme wurden die Proben gemischt und in das Spektralphotometer plaziert. Ein Scan

der Anfangsfarbe wurde (innerhalb von weniger als 1,25 min) durchgeführt und als Referenzfarbe verwendet. Im Laufe der Härtung des Materials wurden weitere Scans durchgeführt und mit dem Anfangsscan verglichen. Für jeden der weiteren Scans wurde der Farbunterschied (ΔE*) berechnet und graphisch dargestellt. Tabelle 20 enthält die Rohdaten dieser Scans. Wie aus **Fig.** 1 ersichtlich ist, war die Farbänderung für diese Proben sehr deutlich (Anfangsfarbe → Endfarbe) und fand über einen sehr kurzen Zeitraum statt. Es sei bemerkt, daß die Farbänderung bei jeder Probe mit dem Gelierpunkt der Masse zusammenfiel. Daher war die deutliche, schnelle Farbänderung eine sehr gute Anzeige für die Härtungszeit des Materials. Die T90 für die Versuche 2, 4 und 6 betrug 5,28, 5,37 bzw. 5,20 min, wobei sich die Farbe zu dieser Zeit in einen Bereich von 3 ΔE*-Einheiten bis zur Endfarbe geändert hatte. Außerdem entspricht die Zeit, zu welcher sich die Farbe um 3 ΔE*-Einheiten gegenüber der Anfangsfarbe geändert hatte, für die Versuche 2, 4 und 6 ungefähr der T5 von 3,8, 3,9 bzw. 3,9 min. Dies beweist die Wirksamkeit der Anzeige sowohl für die Verarbeitungszeit als auch die Härtezeit in einer einzigen Formulierung.

Tabelle 20c

Zeit (min)	Versuch 2 (ΔE*)	Versuch 4 (ΔE*)	Versuch 6 (ΔE*)
1,25	0,13	0,09	0,14
1,50	0,24	0,19	0,27
1,75	0,37	0,30	0,41
2,00	0,50	0,42	0,55
2,25	0,64	0,55	0,71
2,50	0,79	0,69	0,86
2,75	0,94	0,85	1,05
3,00	1,12	1,03	1,23
3,25	1,32	1,22	1,45
3,50	1,57	1,48	1,71
3,75	1,86	1,79	2,02
4,00	2,25	2,21	2,41
4,25	2,85	2,87	2,96
4,50	3,83	4,12	3,79
4,75	6,83	8,48	5,59
5,00	11,37	13,03	10,81
5,25	13,76	14,86	14,15
5,50	14,62	15,59	15,36
5,75	14,95	16,00	15,77
6,00	15,12	16,25	15,95
6,25	15,21	16,45	16,05
6,50	15,26	16,59	16,12
6,75	15,32	16,70	16,18

Beispiel 21

[0209] Eine Stammlösung des Katalysators und des Harz (C21) wurde hergestellt, indem 2928 Teile LMWP mit 72 Teilen des Katalysators von Vorbereitungsbeispiel 1a gemischt wurden. Die Härtung anzeigende Katalysatorpasten wurden hergestellt, indem 295 Teile C21, 4,5 Teile des grenzflächenaktiven Mittels oder Netzmittels gemäß Tabelle 21, 30 Teile Quso WR-55, 300 Teile Imsil A-25 und 0,96 Teile der Stammlösung DP20 in einem Ross-Doppelplanetenmischer gemischt wurden. Eine Abdruckmassenbasispaste (B21) wurde hergestellt, indem 465 Teile VLMWP, 195 Teile XL2, 1,0 Teile DVTMDS, 60 Teile Aerosil R976 und 780 Teile Imsil A-25 einem Ross-Doppelplanetenmischer gemischt wurden. Die Abdruckmassenkatalysator- und die -basispaste wurden in getrennte Zylinder einer Zweizylinderspritze gegeben, durch eine statische Mischspitze hindurch extrudiert und visuell auf Farbänderung beim Härten geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 angege-

ben.

Tabelle 21

Versuch	Netzmittel	Anfangsfarbe[1]	Farbe der gehärteten Probe
1	kein	grau	grau
2	Neodol® 1-9[2]	blau	gebrochenes weiß
3	Carbowax®[3]	blau	gebrochenes weiß
4	Triton X102[4]	blau	gebrochenes weiß
5	Fluorad FC170C[5]	blau	gebrochenes weiß
6	Fluorad FC430[5]	blau	gebrochenes weiß
7	Zweiwertiger Ester[6]	blau	gebrochenes weiß

[1]„Anfangsfarbe" ist die Farbe der Abdruckmassenkatalysatorpaste.
[2]Erhältlich von der Shell Chemical Co., Houston, TX.
[3]Sentry® Polyethylenglycol 400, erhältlich von der Union Carbide Chemicals und Plastics Co., Inc., Danbury, CT.
[4] Erhältlich von der Rohm und Haas Co., Philadelphia, PA.
[5]von der 3 M Co., St. Paul, MN.
[6]Ein Gemisch aus Dimethylglutarat, Dimethyladipat und Dimethylsuccinat, erhältlich von E. I. duPont deNemours, Wilmington, DE. Diese Abdruckmassenpaste wurde unter Verwendung eines Semkit-Mischers Modell 388 hergestellt, wie er vorstehend beschrieben ist.

[0210] Das vorstehende Beispiel veranschaulicht, daß eine Vielzahl von grenzflächenaktiven Mitteln oder Netzmitteln in den füllstoffhaltigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann. Die füllstoffhaltige Zusammensetzung von Versuch Nr. 1 zeigte nicht wie die Versuche 2–7, welche ein Netzmittel enthielten, eine „blaue" Anfangsfarbe. Die Zusammensetzungen mit einem Netzmittel zeigten beim Härten alle eine leicht wahrnehmbare Farbänderung.

Beispiel 22

[0211] Reduktionpotential und spektroskopische Daten verschiedener Farbstoffe Bestimmung der Reduktionspotentiale durch Cyclische Voltammetrie:

[0212] Zur Erörterung der der Potentiometrie in organischen Lösungsmitteln zugrundeliegenden Theorie, des bevorzugten Verfahrens für Messungen relativer Spannungen mittels Ferricenium- und Cobalticeniumsalzen und der Verwendung der Cyclischen Voltammetrie, zur Durchführung solcher Messungen, wurden J. J. Lagowski, „The Chemistry of Nonaqueous Solvents", ACADEMIC PRESS, NY, Bd. I (1966) und IV (1976) und insbesondere das Kapitel von H. Strehlow mit der Überschrift „Electrode Potentials in Non-Aqueous Solvents" in Bd. I , besonders S. 159, und das Kapitel von M. Rumeau mit der Überschrift „Redox Systems in Non-Aqueous Solvents" in Bd. IV , besonders S. 90 und 96, hier unter Bezugnahme aufgenommen.

[0213] Basierend auf dem vorstehenden, wurden Lösungen hergestellt, die etwa 0,0100 molar an Farbstoff in einer 0,100 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumtetrafluorborat in einem trockenen Gemisch aus 99 Vol.-% Acetonitril und 1 Vol.-% Trifluorethanol waren. Die Reduktionspotentiale wurden in Bezug auf die gesättigte Kalomelelektrode mit einer Scangeschwindigkeit von 20 V/s zu negativeren Werten hin gemessen und sind in Form des Potentialmaximums angegeben.

[0214] Die Umrechnung in andere Elektrode/Potential-Skalen kann erfolgen, indem von den Werten Gebrauch gemacht wird, die für die in Tabelle 22 angeführten Reduktionspotentiale von Cobalticenium- und Ferriceniumsalzen gemessen wurden. Dieses Verfahren ist auch zur Korrektur auf angemessene Modifikationen des Lösungmittelsystems, die durch experimentelle Faktoren, wie Löslichkeit, nötig waren, anwendbar. Die so erhaltenen Reduktionspotentiale sind in Tabelle 22 aufgeführt. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe weisen ein Reduktionspotential auf, das größer als -0,80 ist. Stärker bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe weisen ein Reduktionspotential zwischen 0 und -0,80 auf.

Spektroskopische Messungen

[0215] Die für die Cyclische Voltammetrie hergestellten Farbstofflösungen wurden mit trockenem spektroskopisch reinem Acetonitril auf eine Molarität von 0,000050 verdünnt und unter Verwendung eines Spektralphotometers von Perkin-Elmer Modell Nr. 330 wurden deren Spektren von 200 bis 800 nm in 10 mm Siliciumdioxidzellen vermessen. Wenn die maximale Extinktion 3,0 überschritt, wurde eine weitere fünffache Verdünnung auf eine Molarität von 0,000010 durchgeführt. In Tabelle 22 sind die Wellenlängen der maximalen Absorption (λ_{max}) in Nanometern (nm) und die Wellenlängen (kurz bzw. lang), bei welcher die Extinktion auf die Hälfte des Maximalwertes abgefallen war, aufgeführt. Letztere dienen als Angabe der Peakbreite und -form. Der „Molare Extinktionskoeffizient" (ε), auch als „Molare Extinktion" bezeichnet, ist die gemessene Extinktion, korrigiert auf die Konzentration des Farbstoffes. Bei im Handel erhältlichen Farbstoffen, für welche die Strukturen nicht offenbart wurden, wurde zur Berechnung der Molaritäten ein Nennmolekulargewicht von 475 verwendet. In einigen Fällen, besonders Probe Nr. 55, bedeutet mangelnde Reinheit, daß die wahren molaren Extinktionskoeffizienten entsprechend größer sein werden, als die angegebenen Werte. Wie es in der Spektralphotometrie üblich ist, werden in Tabelle 22 auch die dekadischen Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten angegeben.

Tabelle 22

Probe Nr.	C.V. Reduktions-potential	Wellenlänge der maximalen Licht-absorption λ_{max} (nm)	Molarer Extinktions-koeffizient ε	Halbwerts-wellenlänge der maximalen Lichtabsorption		Log ε
				$\lambda'_{1/2}$	$\lambda''_{1/2}$	
2	-0,73	645	31300	587	703	4,50
5	-1,01	607	14700	536	667	4,17
6	-0,98	602	15200	535	663	4,18
11	-0,97	532	9200	464	593	3,97
14	-0,5	675	26600	617	731	4,42
15	-0,55	687	32000	630	740	4,51
16	-0,95	612	16800	544	673	4,23
17	-0,87	660	3800	591	724	3,57
19	-0,96	476	2400	--	580	3,37
21	-0,29	525	1700	--	641	3,22
23	-0,9	547	1800	--	621	3,26
34	-0,99	374	3600	338	418	3,56
43	-0,24	488	15200	437	525	4,18
46	-0,86	479	27000	438	512	4,43
48	-0,61	498	26700	459	533	4,43
51	-1,26	588	178200	570	605	5,25
52	-0,49	638	113900	593	667	5,06
53	-0,78	532	125800	498	552	5,10
54	-0,67	560	54800	509	586	4,74
55	--	661	>5000	600	703	>3,7
56	-0,71	542	114200	508	562	5,06
58	-0,61	627	73700	583	655	4,87

Tabelle 22

Probe Nr.	C.V. Reduktions-potential	Wellenlänge der maximalen Licht-absorption λ_{max} (nm)	Molarer Extinktions-koeffizient ε	Halbwerts-wellenlänge der maximalen Lichtabsorption		Log ε
				$\lambda'_{1/2}$	$\lambda''_{1/2}$	
59	-0,63	543	68900	509	566	4,84
60	-0,97	527	112200	472	576	5,05
61	--	546	1900	--	621	3,27
77	-0,50	639	176000	609	663	5,25
A	-1,20	391	16100	331	443	4,21
B	-1,04	472	13800	375	515	4,14
D	-1,09	483	15600	383	530	4,19
E	-0,93, -1,35	514	15300	432	562	4,19
F	-0,89, -1,4	501	21100	434	545	4,33
G	-0,88, -1,23	508	25300	449	553	4,40
I	-1,15	593, 600	11900, 13900	555	658	4,08, 4,14
K	-1,19	590, 636	15800, 18600	555	653	4,20, 4,27
L	-0,82	581	7000	509	635	3,85
Cobalti-cenium-hexafluor-phosphat (Ref)	-0,939					
Ferricenium-hexafluor-phosphat (Ref)	+0,453					

Beispiel 23

[0216] Eine Katalysatorstammpaste wurde hergestellt, indem in einem Ross-Mischer 33 Teile Platinkatalysator (Vorbereitungsbeispiel 1a), 1449 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") und 180 Teile Quso WR-55 vereinigt und 10 min mit 30 U/min gemischt wurden. 1320 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und unter Vakuum 70 min mit 30 U/min gemischt. 18 Teile Silwet L-77 wurden zugegeben und unter Vakuum 35 min mit 30 U/min gemischt, wodurch die Katalysatorpaste C23 hergestellt wurde.

[0217] Die Basispasten wurden hergestellt, indem die angegebenen Teile Farbstoff zu 3,3 Teilen Silwet L-77 gegeben wurden, siehe Tabelle 23. Das Silwet/Farbstoff-Gemisch wurde zu einem Gemisch aus 136 Teilen LMWP, 54 Teilen Organohydropolysiloxan XL2 und 0,17 Teilen 1,3-Divinyl-1,3-tetramethyldisiloxan gegeben und kräftig geschüttelt. 180 Teile dieses Gemisches und 22,5 Teile Quso WR-55 wurden in einen Ross-Mischer gegeben und 10 min mit 40 U/min gemischt. 173 Teile Imsil A-25 wurden zugegeben und unter Vakuum 70 min mit 40 U/min gemischt, wodurch eine blaue Basispaste B23 hergestellt wurde. Diese Katalysator- und die Basispaste wurden in getrennte Zylinder einer Zweizylinderspritze gegeben und auf Entfärbungs- und Härtungseigenschaften bewertet.

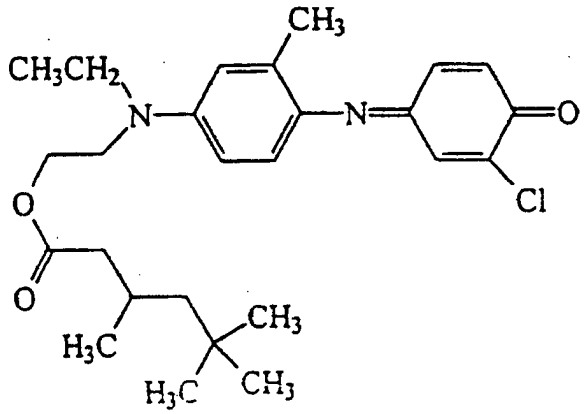
Tabelle 23			
Versuch	Farbstoff	Farbstoff, Teile	Ergebnis der Härtungsanzeige
1	CMDI-TMHE	0,042	entfärbte sich am Härtungspunkt
2	CMDDI	0,038	entfärbte sich am Härtungspunkt
3	CMDI-Cl	0,090	entfärbte sich am Härtungspunkt
4	CDHI	0,080	entfärbte sich am Härtungspunkt
5	CMDI-OH	0,024	nicht löslich in der Formulierung
6	CDI	0,022	entfärbte sich am Härtungspunkt
7	CMDI-TMSether	0,043	entfärbte sich am Härtungspunkt
8	TC-Bu2	0,040	entfärbte sich vor dem Härtungspunkt
9	TC-Et3	0,040	entfärbte sich vor dem Härtungspunkt
10	S,N-Verbindung	0,040	nicht löslich in der Formulierung
11	CMDI-PIV*	0,040	entfärbte sich am Härtungspunkt

*In der Basispaste für Versuch Nr. 11 wurde Imsil durch den Füllstoff Silbond® 3000MST-M (erhältlich von der Quarzwerke GmbH, Freschen, Deutschland) ersetzt.

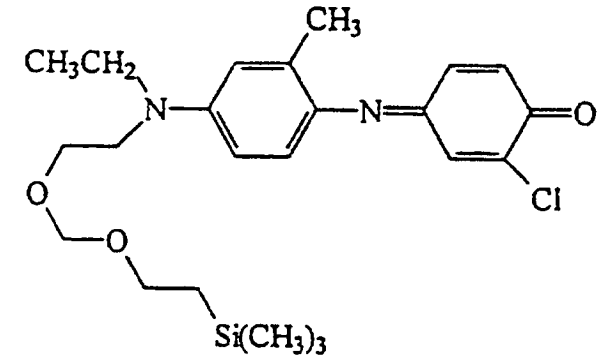
[0218] Die Verbindungen 1 und 3–11 wurden gemäß dem Verfahren von Beispiel 4 getestet. Sie entfärbten sich gemäß der in Beispiel 4 definierten Beschreibung.

[0219] Die chemische Struktur dieser Farbstoffe war folgende:

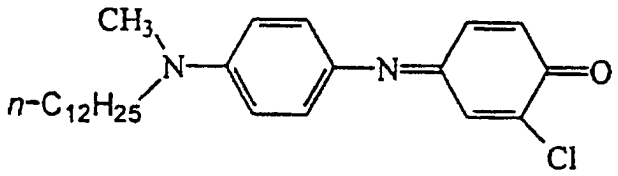
CMDI-TMHE
Beispiel 23 Nr. 1
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-(3,5,5-trimethylhexanoxy)ethyl)amino)phenyl]-imino]-2,5-cyclohexadi-en-1-on



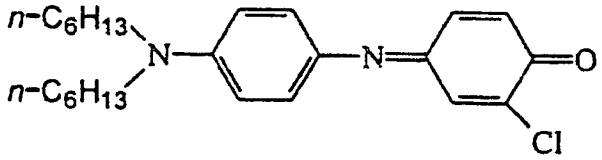
CMDI-TMSether
Beispiel 23 Nr. 7
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(3,5-dioxa-7-trimethylsilyl)heptyl)-amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



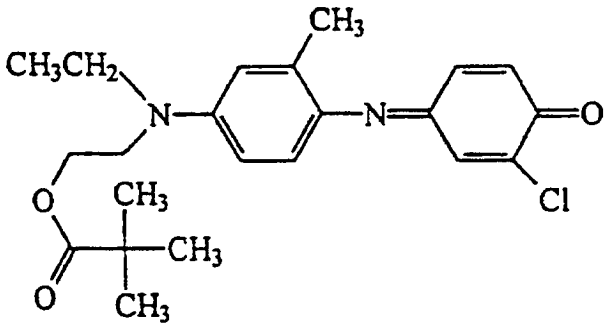
CMDDI
Beispiel 23 Nr. 2
2-Chlor-4-[[4-(N-dodecyl-N-methylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



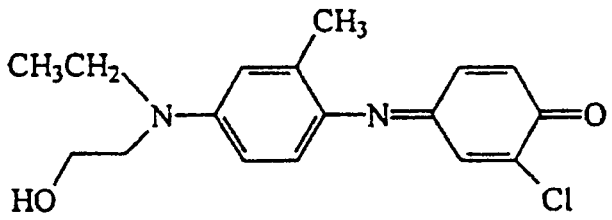
CDHI
Beispiel 23 Nr. 4
2-Chlor-4-[[4-(dihexylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



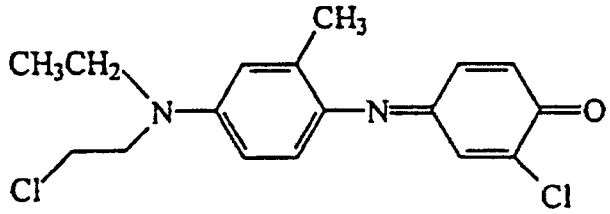
CMDI-PIV
Beispiel 23 Nr. 11
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-dimethylpropionoxy)ethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



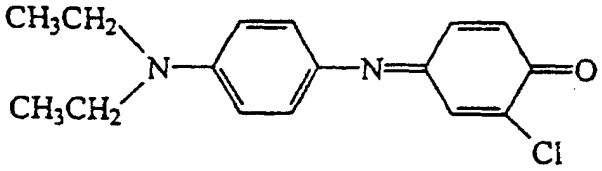
CMDI-OH
Beispiel 23 Nr. 5
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-(hydroxyethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



CMDI-Cl
Beispiel 23 Nr. 3
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-chlorethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



CDI
Beispiel 23 Nr. 6
2-Chlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



Beispiel 24

Herstellung von 2-Phenyl-1,1,3-tricyanopropylen

[0220] Ein Gemisch aus 250 g (1,722 mol, 1 Äq.) Benzoylacetonitril, 284 g (270 ml, 4,306 mol, 2,5 Äq.) Malonsäuredinitril und 138 g (1,784 mol, 1,04 Äq.) Ammoniumacetat in 2500 ml Ethanol wurde 1,5 h unter Rückfluß erwärmt und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Zu diesem Gemisch wurden unter Kühlung (Eis/Wasser-Bad) tropfenweise 190 ml 12 M Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde in einen Scheidekolben gegeben und es bildete sich ein Feststoff. Zu diesem Gemisch wurden unter Rühren 3300 ml Wasser gegeben. Der Feststoff wurde abgetrennt und mit 21 Wasser gewaschen und mit 1200 ml Ethanol gerührt, wodurch 203,3 g (Ausbeute 61%) Produkt erhalten wurden.

Beispiel 25

Herstellung von 3-[[4-(Diethylamino)phenyl]iminol-2-phenyl-1-propen-1,1,3-tricarbonitril

[0221] Durch Erwärmen auf etwa 65°C wurde eine Lösung von 15,0 g (0,0776 mol, 1 Äq.) 2-Phenyl-1,1,3-tricyanopropylen in 75 ml Ethanol hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von 13,8 g (0,0776 mol, 1 Äq.) N,N-Diethyl-4-nitrosoanilin in 450 ml Ethanol tropfenweise mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Temperatur nicht unter 60°C fiel, und dann wurde das Gemisch 30 min bei 60°C gerührt. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur gekühlt und der Niederschlag abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und luftgetrocknet, wodurch 5,74 g (Ausbeute 21%) Produkt, Mp 212–215°C (dec), erhalten wurden.

[0222] Das vorstehende Verfahren wurde zur Herstellung von 3-[[4-(Dibutylamino)phenyl]-imino]-2-phenyl-1-propen-1,1,3-tricarbonitril unter Verwendung von N,N-Dibutyl-4-nitrosoanilin anstelle von N,N-Diethyl-4-nitrosoanilin verwendet.

Beispiel 26

Herstellung von 4-[(3-Methyl-2(3H)-benzothiazolyliden)methyl]-1,2-nauhthochinon

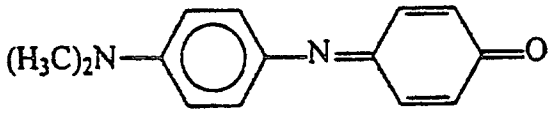
[0223] Eine Lösung von 4,35 g (0,0776 mol, 4,91 Äq.) Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser wurde hergestellt und zu einer Lösung von 4,35 g (0,0158 mol, 1 Äq.) 2,3-Dimethylbenzothiazoliummethylsulfat in 30 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Benzol 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde zu einem Gemisch von 5,0 g (0,0316 mol, 2 Äq.) 1,2-Naphthochinon in 50 ml Benzol zugegeben und das erhaltene Gemisch wurde 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser, heißem Ethanol und Ether gewaschen.

[0224] Der Feststoff wurde unter Rückfluß mit Ethanol gewaschen und heiß filtriert, wodurch ein gelber Feststoff abgetrennt wurde. Der Feststoff wurde mit 50 ml heißem Benzol gewaschen und heiß filtriert. Der Rückstand wurde aufgenommen und luftgetrocknet, wodurch das Produkt erhalten wurde.

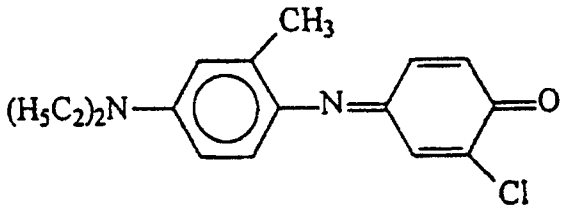
[0225] Die Verbindungen von Beispiel 23, Versuche 2, 4, 5 und 6 wurden nach dem Verfahren von Vorbereitungsbeispiel 3 unter Verwendung des entsprechend substituierten Phenylendiamin-Ausgangsmaterials hergestellt. Weitere Verbindungen können unter Verwendung der Verfahren und Ausgangsmaterialien, die dem durchschnittlichen Synthesechemiker ohne weiteres offenkundig werden, hergestellt werden. Weitere Substituenten können z. B. durch Umsetzung mit der Hydroxylfunktionalität von Beispiel 23, Versuch 5, bereitgestellt werden.

[0226] Dem Durchschnittsfachmann werden verschiedene Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindungen offenkundig sein, ohne vom Umfang und Gedanken dieser Erfindung abzuweichen, und es sollte selbstverständlich sein, daß diese Erfindung nicht auf die hier dargelegten veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist.

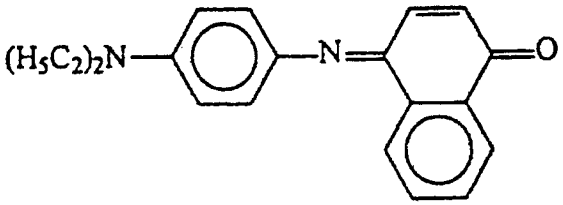
(Farbstoff Nr. 1)



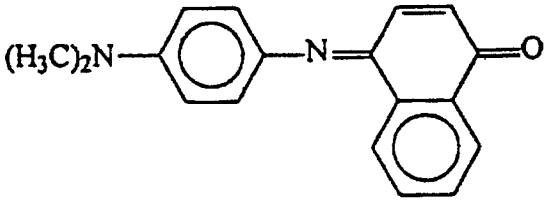
(Farbstoff Nr. 2)



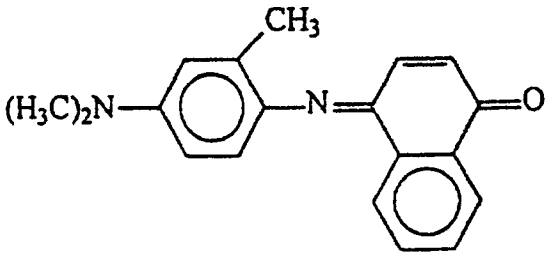
(Farbstoff Nr. 3)



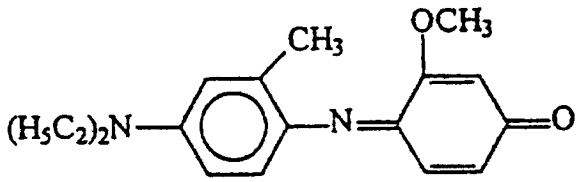
(Farbstoff Nr. 4)



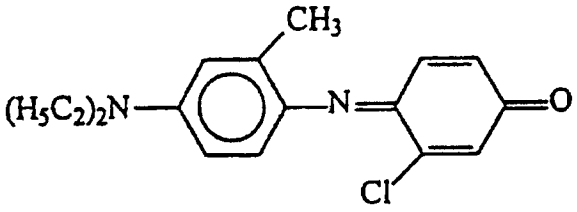
(Farbstoff Nr. 5)



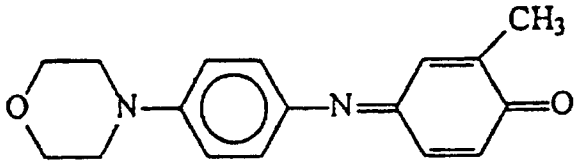
(Farbstoff Nr. 6)



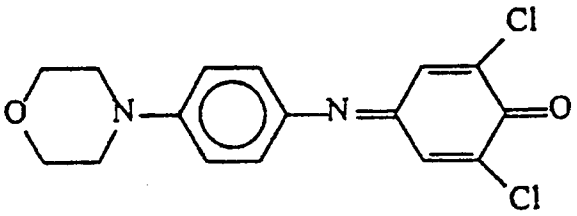
(Farbstoff Nr. 7)



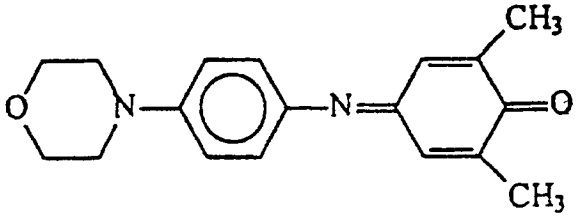
(Farbstoff Nr. 8)



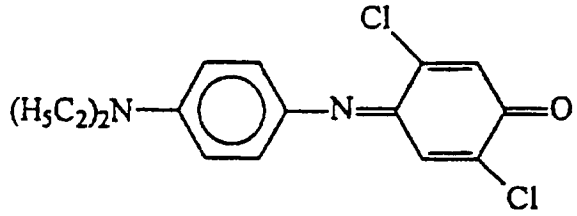
(Farbstoff Nr. 10)



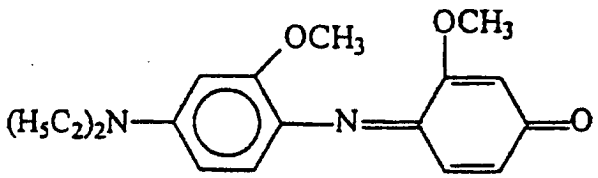
(Farbstoff Nr. 11)



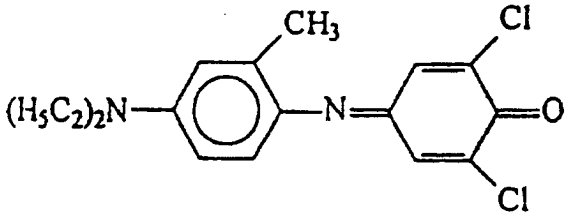
(Farbstoff Nr. 12)



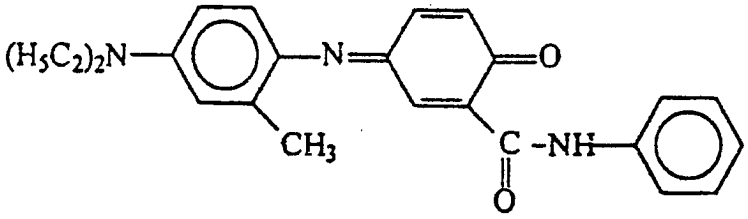
(Farbstoff Nr. 13)



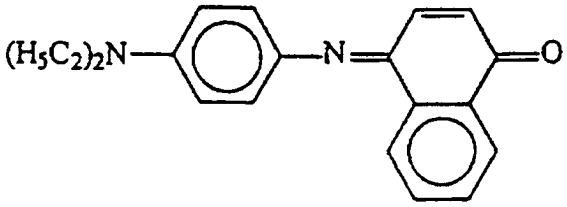
(Farbstoff Nr. 14)



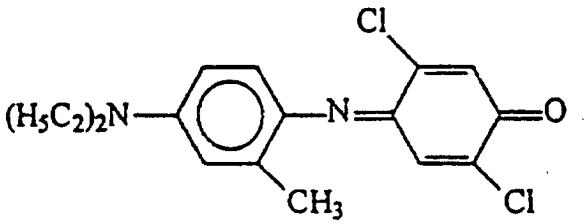
(Farbstoff Nr. 15)



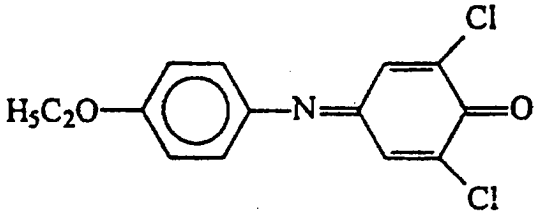
(Farbstoff Nr. 16)



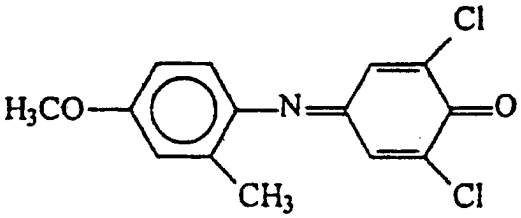
(Farbstoff Nr. 17)



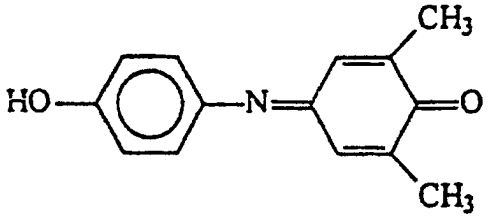
(Farbstoff Nr. 18)



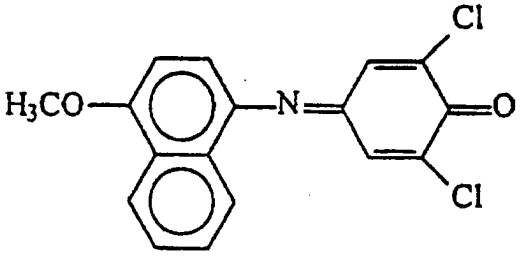
(Farbstoff Nr. 19)



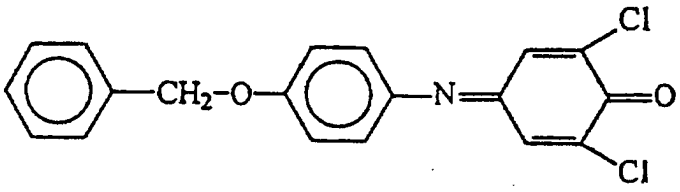
(Farbstoff Nr. 20)



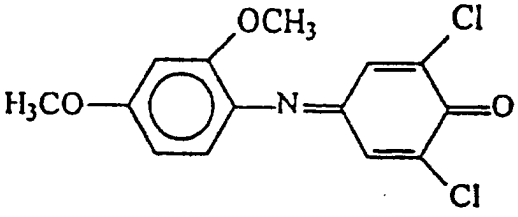
(Farbstoff Nr. 21)



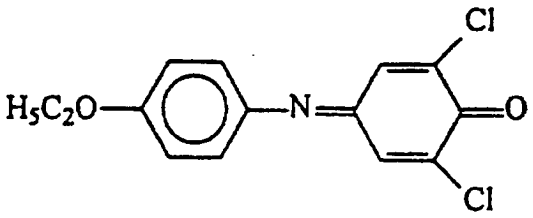
(Farbstoff Nr. 22)



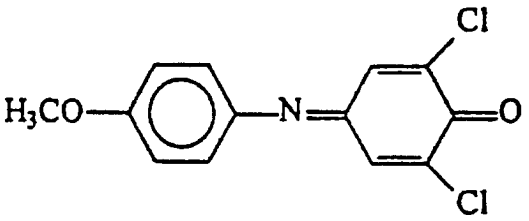
(Farbstoff Nr. 23)



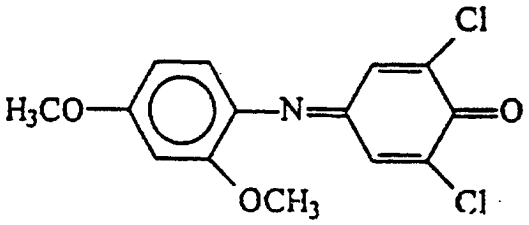
(Farbstoff Nr. 24)



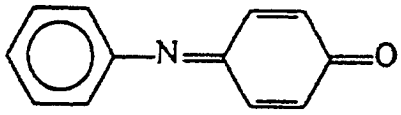
(Farbstoff Nr. 26)



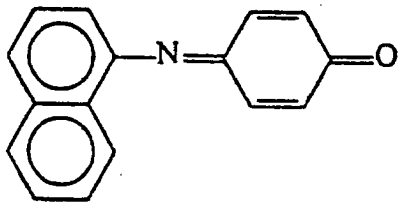
(Farbstoff Nr. 27)



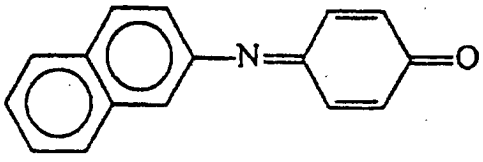
(Farbstoff Nr. 29)



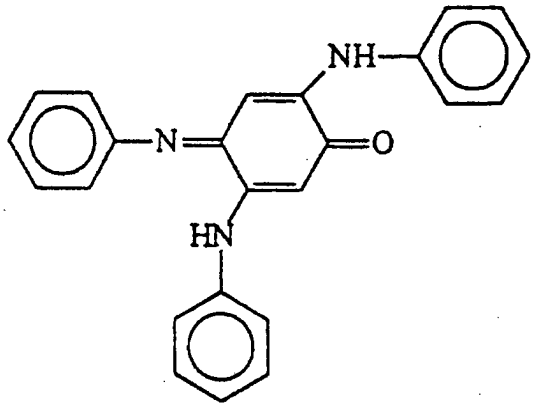
(Farbstoff Nr. 30)



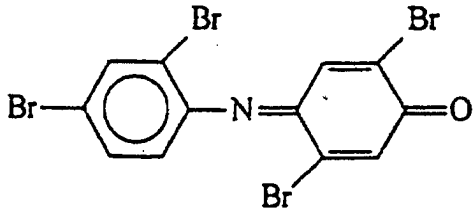
(Farbstoff Nr. 31)



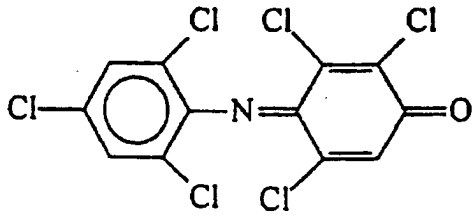
(Farbstoff Nr. 34)



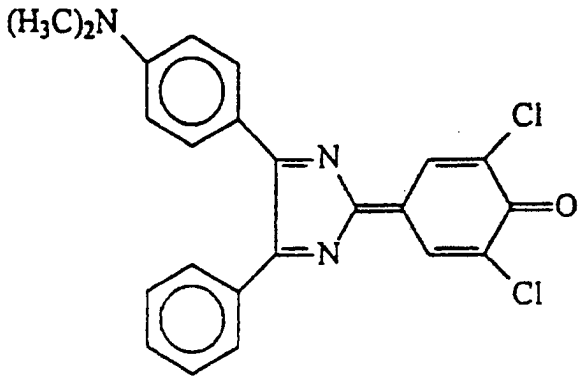
(Farbstoff Nr. 37)



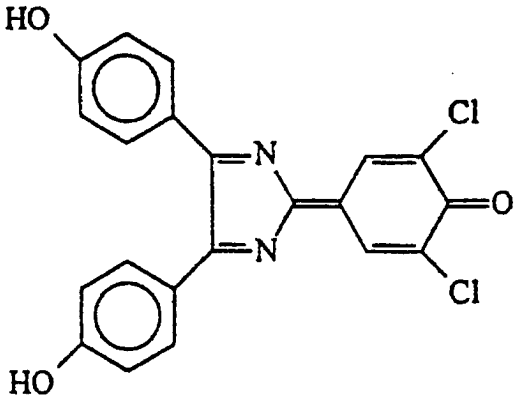
(Farbstoff Nr. 39)



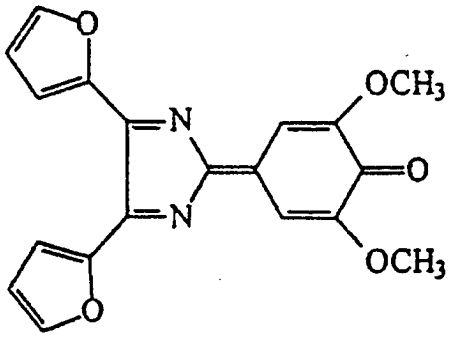
(Farbstoff Nr. 40)



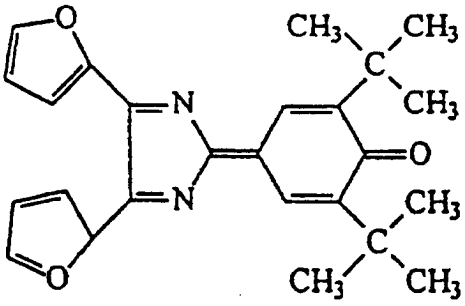
(Farbstoff Nr. 41)



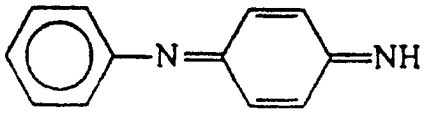
(Farbstoff Nr. 42)



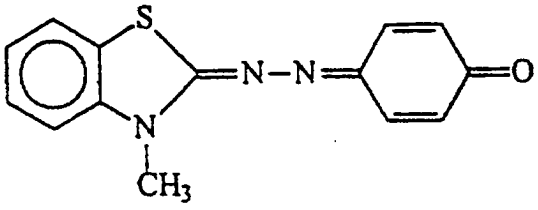
(Farbstoff Nr. 43)



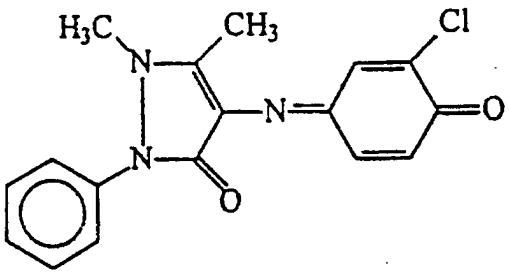
(Farbstoff Nr. 44)



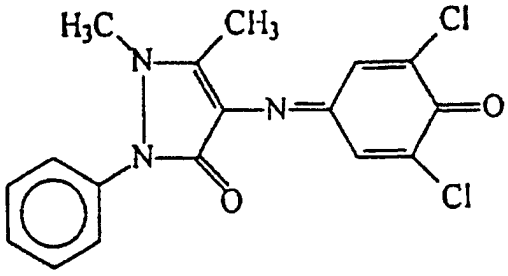
(Farbstoff Nr. 46)



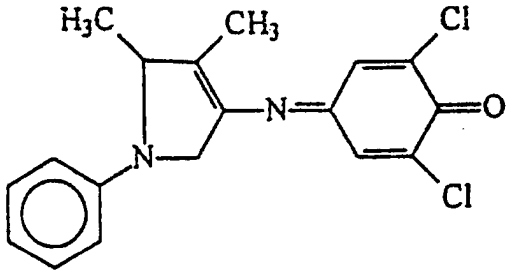
(Farbstoff Nr. 47)



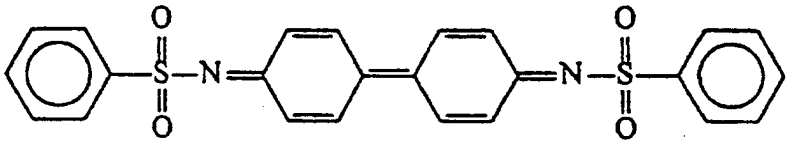
(Farbstoff Nr. 48)



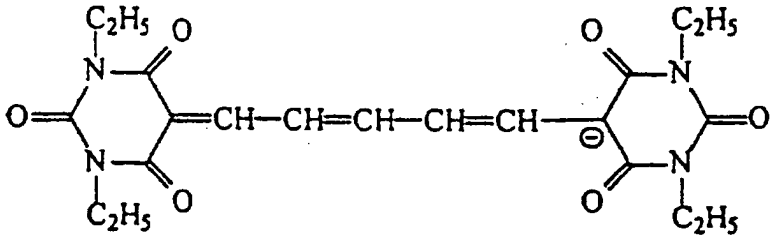
(Farbstoff Nr. 49)



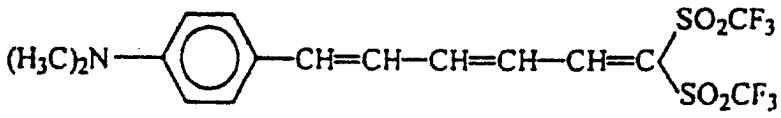
(Farbstoff Nr. 50)



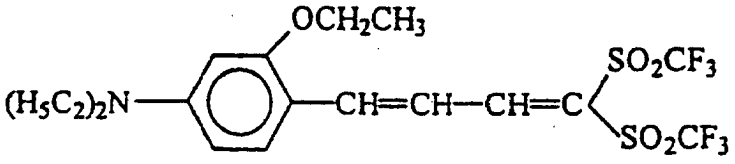
(Farbstoff Nr. 51)



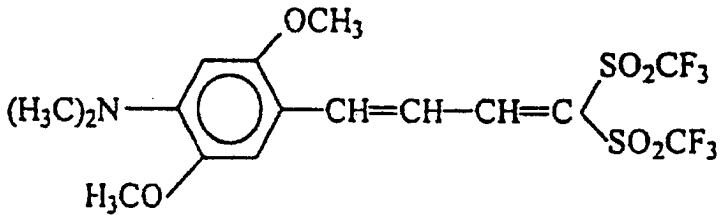
(Farbstoff Nr. 52)



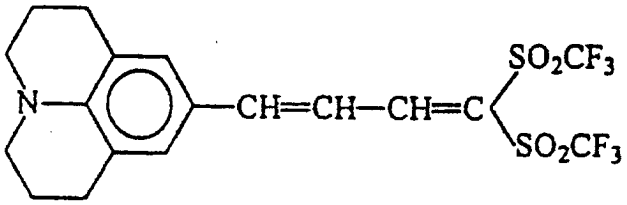
(Farbstoff Nr. 53)



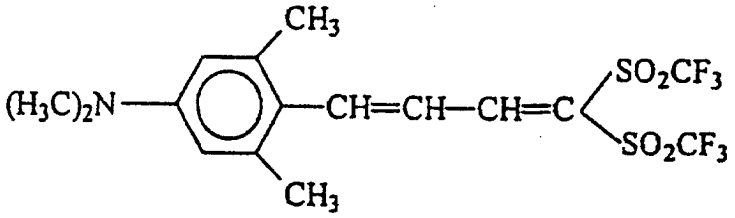
(Farbstoff Nr. 54)



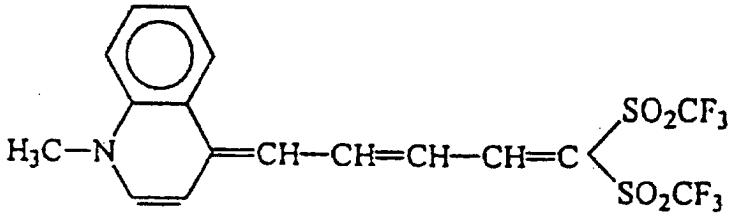
(Farbstoff Nr. 55)



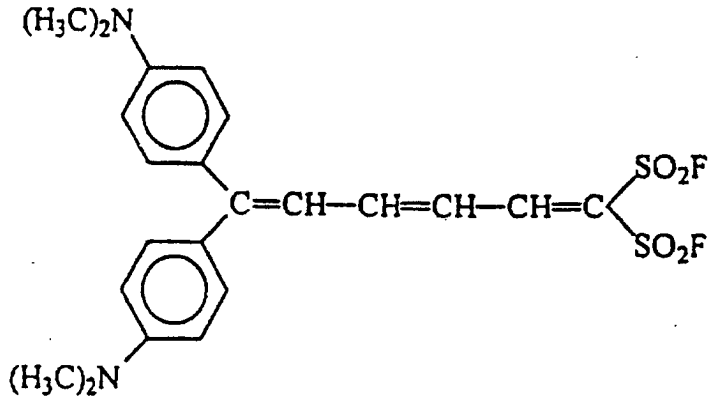
(Farbstoff Nr. 56)



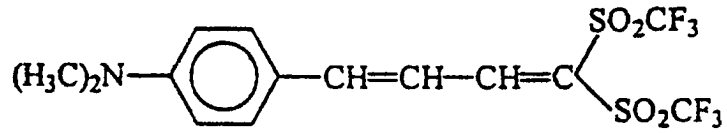
(Farbstoff Nr. 57)



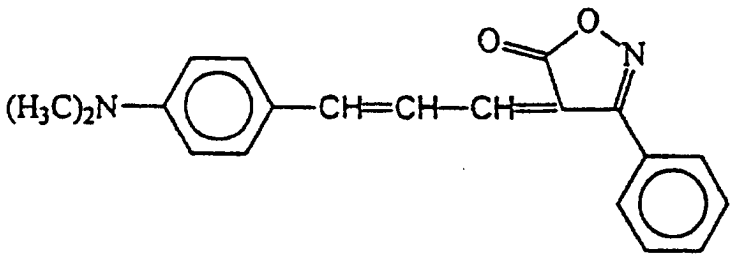
(Farbstoff Nr. 58)



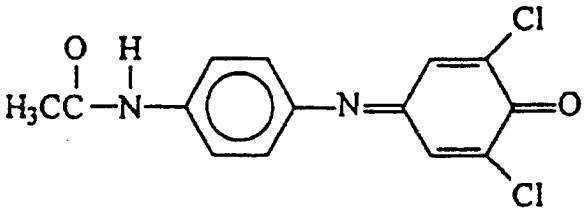
(Farbstoff Nr. 59)



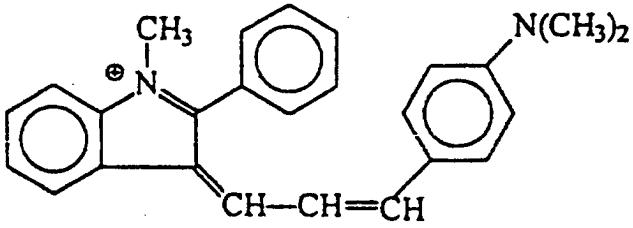
(Farbstoff Nr. 60)



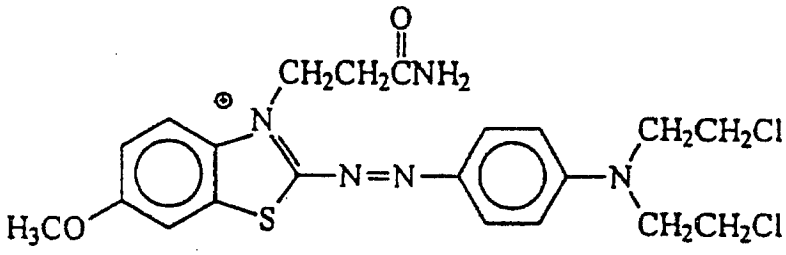
(Farbstoff Nr. 61)



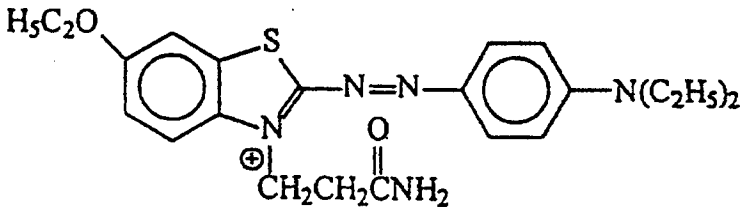
(Farbstoff Nr. 77)



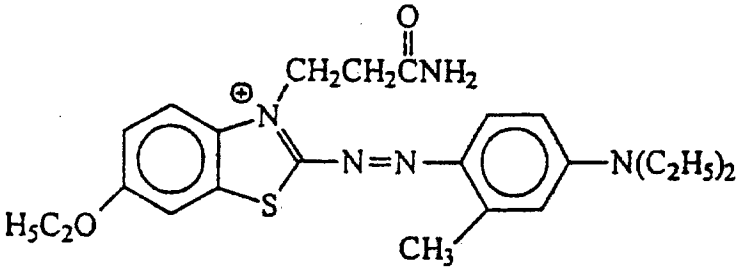
(Farbstoff Nr. 78)



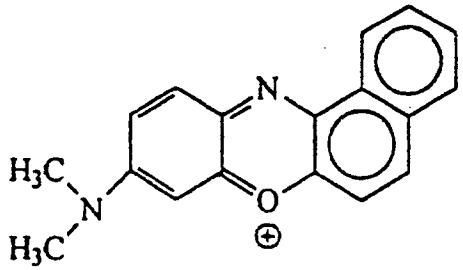
(Farbstoff Nr. 79)



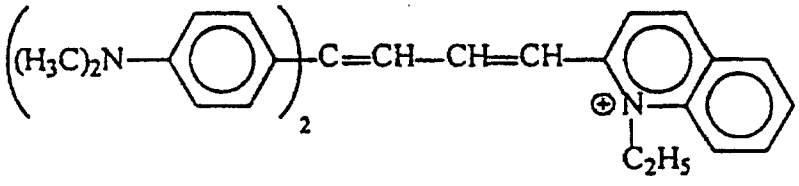
(Farbstoff Nr. 80)



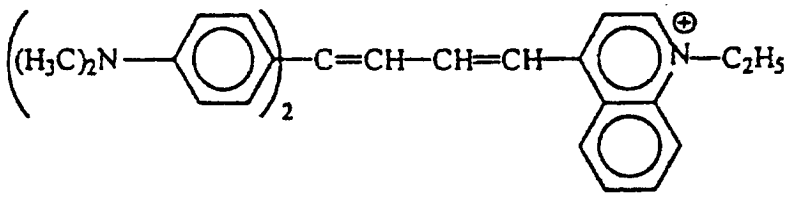
(Farbstoff Nr. 85)



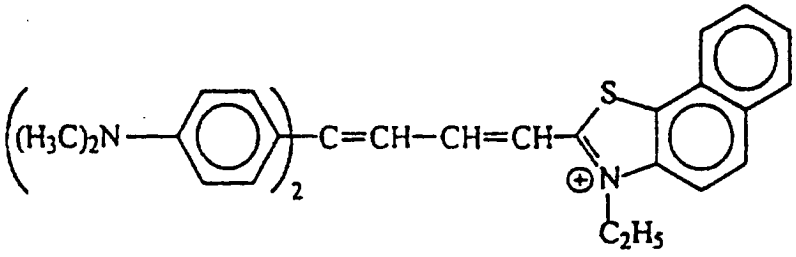
(Farbstoff Nr. 86)



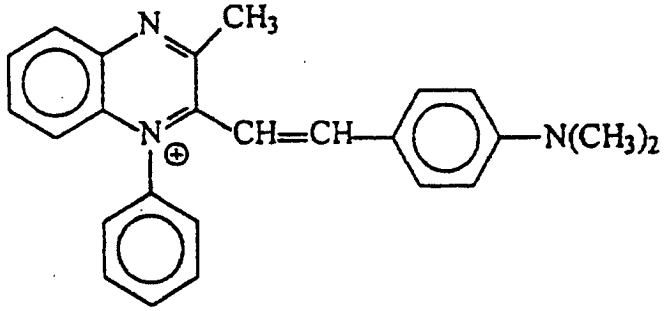
(Farbstoff Nr. 87)



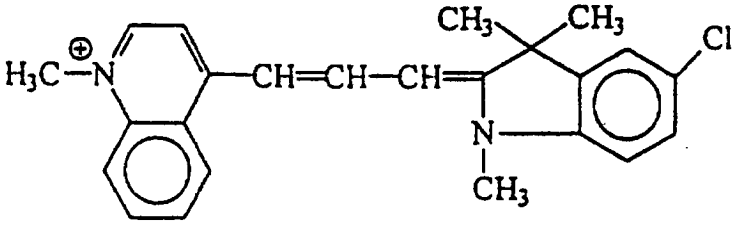
(Farbstoff Nr. 88)



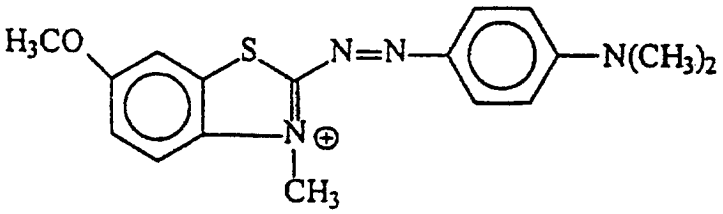
(Farbstoff Nr. 89)



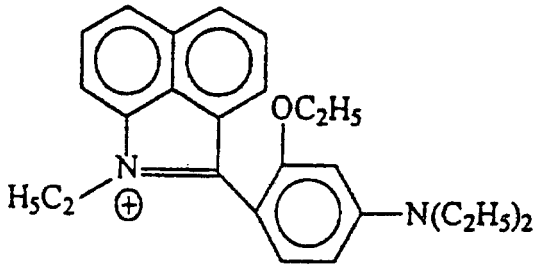
(Farbstoff Nr. 90)



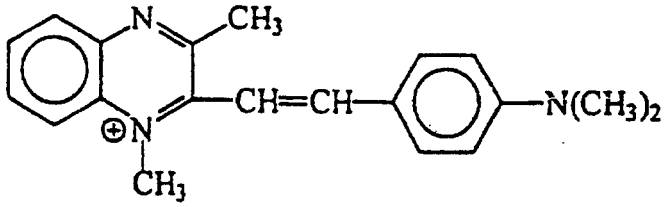
(Farbstoff Nr. 91)



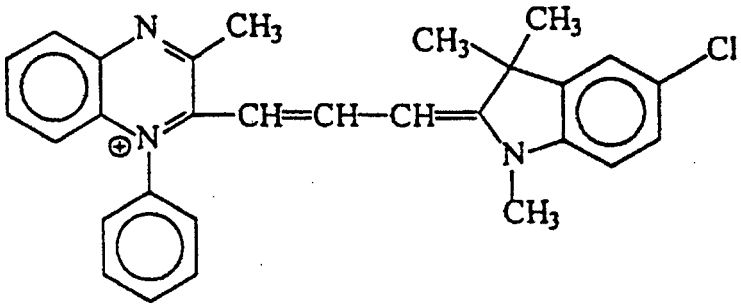
(Farbstoff Nr. 92)



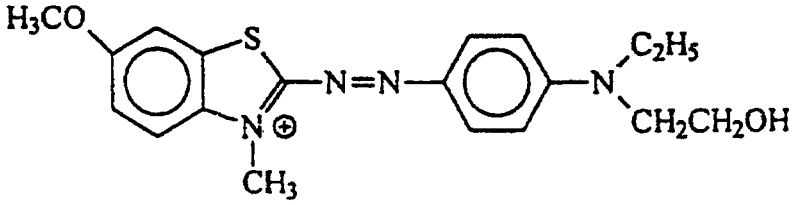
(Farbstoff Nr. 93)



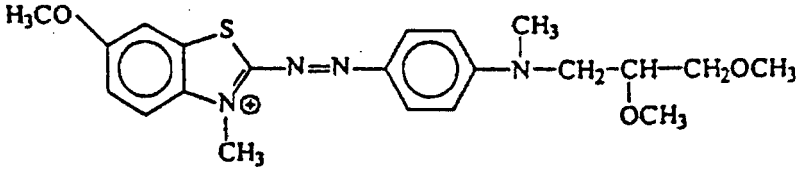
(Farbstoff Nr. 94)



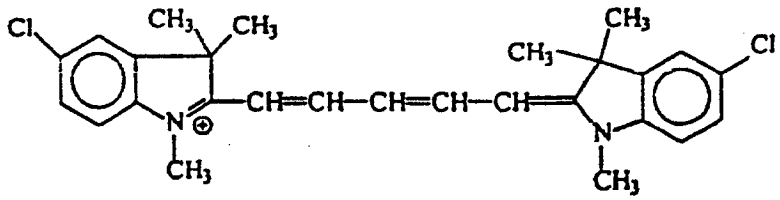
(Farbstoff Nr. 96)



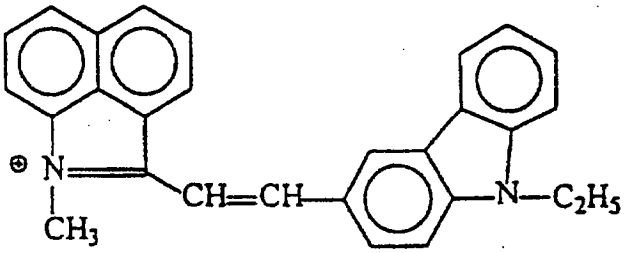
(Farbstoff Nr. 97)



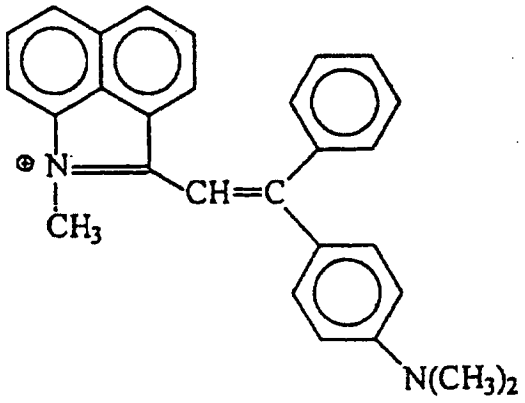
(Farbstoff Nr. 100)



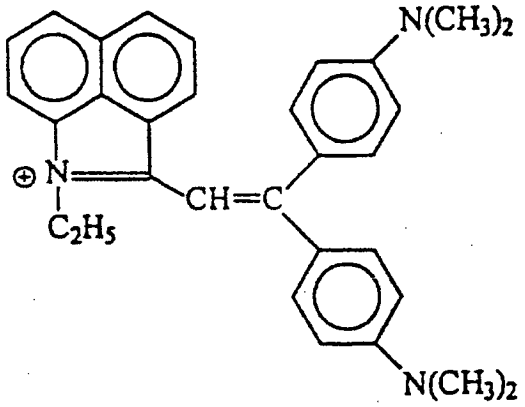
(Farbstoff Nr. 102)



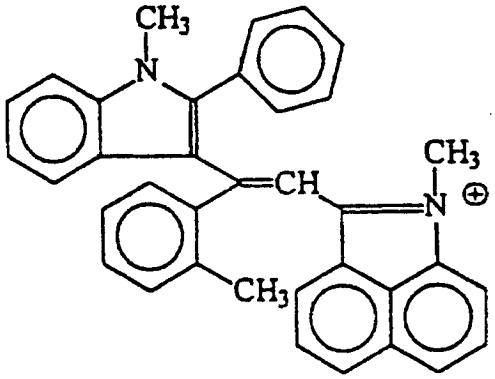
(Farbstoff Nr. 104)



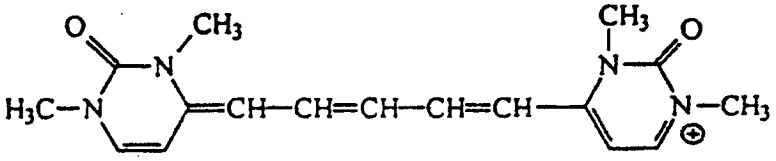
(Farbstoff Nr. 105)



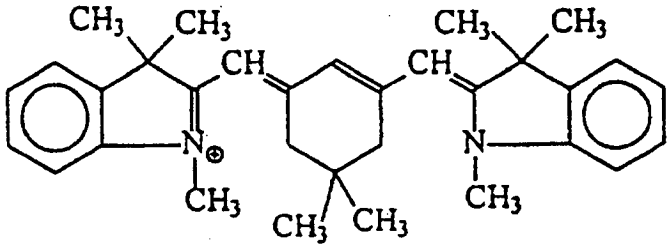
(Farbstoff Nr. 107)



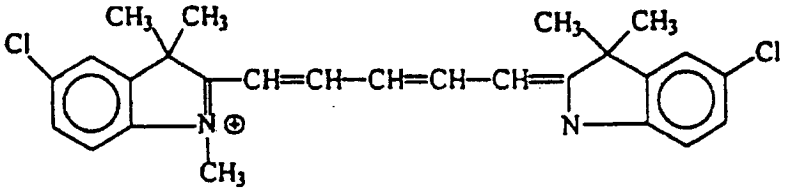
(Farbstoff Nr. 108)



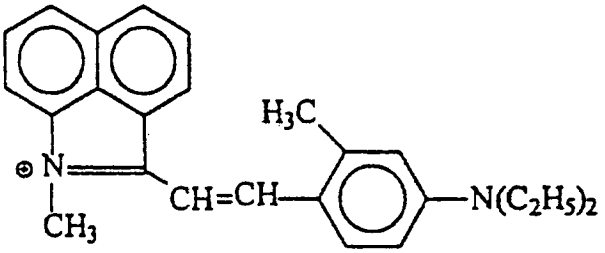
(Farbstoff Nr. 109)



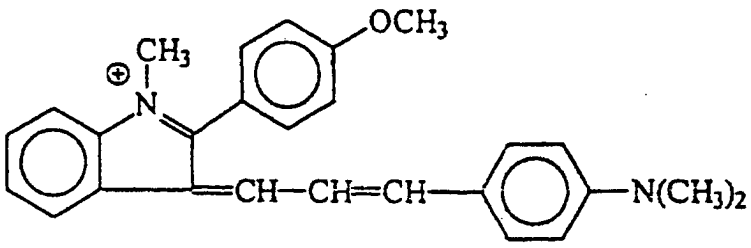
(Farbstoff Nr. 110)



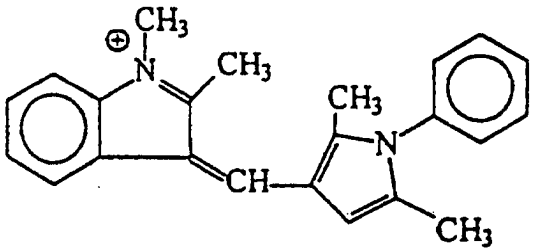
(Farbstoff Nr. 111)



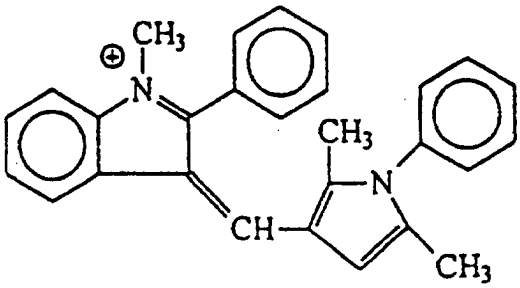
(Farbstoff Nr. 112)



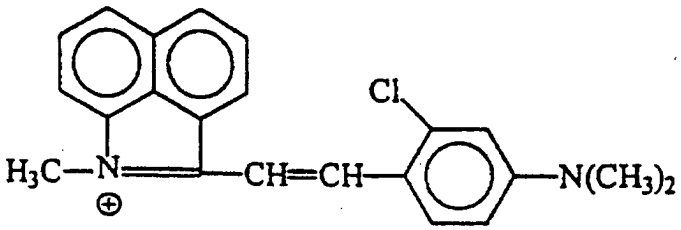
(Farbstoff Nr. 113)



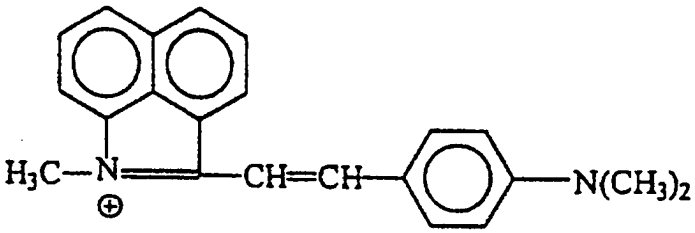
(Farbstoff Nr. 114)



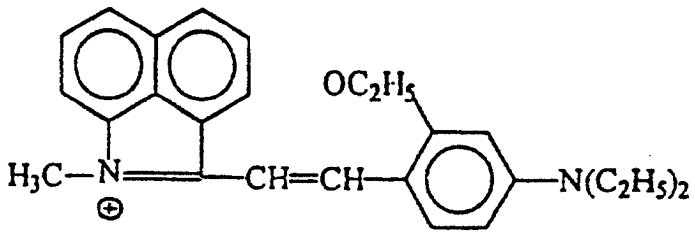
(Farbstoff Nr. 115)



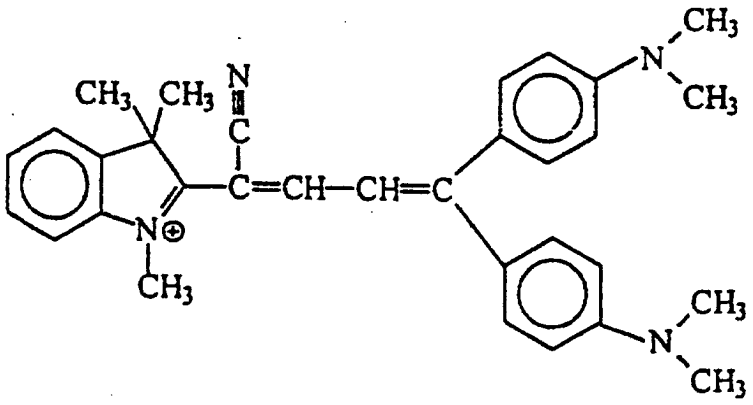
(Farbstoff Nr. 121)



(Farbstoff Nr. 122)



(Farbstoff Nr. 123)



Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung, umfassend:
eine mehrfach-ethylenische Verbindung;
eine Vernetzerverbindung, enthaltend eine Vielzahl an SiH-Gruppen;
einen Katalysator, geeignet zum Katalysieren einer Hydrosilierungsreaktion; und
mindestens einen Härtung anzeigenden Farbstoff, der eine Farbänderung bei 25°C zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilierungskatalysatorlösung mit zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin zusammengemischt werden.

2. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die mehrfach-ethylenische Verbindung ein härtbares Silikonpolymer umfasst, enthaltend mindestens zwei funktionelle Gruppen, geeignet zum Reagieren mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart des Hydrosilierungskatalysators.

3. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator Platin umfasst und wobei die Zusammensetzung ein Verhältnis von Platin zu funktionellen Gruppen zwischen 1 : 2 und 1 : 1000 umfasst.

4. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die mehrfachethylenische Verbindung ein Silikongerüst und mindestens zwei funktionelle Gruppen umfasst, ausgewählt aus Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, Propenyl-, Isopropenyl-, Hexenyl-, Cyclohexenyl-, Cyclopentenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenylgruppen.

5. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei die mehrfäch-ethylenische Verbindung ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht zwischen 4000 und 150000 aufweist.

6. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei die Zusammensetzung ein Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen zwischen 1 : 1 und 10 : 1 umfasst.

7. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Vernetzerverbindung mindestens zwei SiH-Gruppen umfasst und ausgewählt ist aus Organohydrosilan-, Organohydrocyclopolysiloxan-, Organohydropolysiloxan- und verzweigten Organohydropolysiloxanresten.

8. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus: Chlorplatinsäure; einem Komplex aus Chlorplatinsäure und einem Alkohol; einem Komplex aus Platin und ei-

nem Olefin; einem Komplex aus Platin und einem Keton; einem Komplex aus Platin und einem Vinylsiloxan; kolloidalem Platin; einem Komplex aus kolloidalem Platin und einem Vinylsiloxan; Tetrakis(triphenylphosphin)palladium; einem Gemisch aus Palladiumschwarz und Triphenylphosphin; Rhodium oder Katalysatoren aus Rhodiumverbindungen; strahlungsaktivierten Hydrosilierungskatalysatoren, einschließlich (η^4-Cyclooctadien)diarylplatin-Komplexen, (η^5-Cyclopentadienyl)trialkylplatin-Komplexen und (η^5-Cyclopentadienyl)tri(σ-aliphatischen)-Platinkomplexen mit einem Sensibilisierungsmittel, geeignet zum Absorbieren von sichtbarem Licht; und Platin(II)-β-diketonat-Komplexen.

9. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff eine , erste Farbe im sichtbaren Spektralbereich aufweist, bevor die Härtungsreaktion durchgeführt wird, und im Wesentlichen farblos ist, nachdem die Härtungsreaktion durchgeführt wurde.

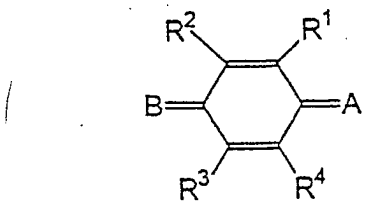
10. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff einen Extinktionsverlust von 90% innerhalb von etwa 10 Minuten bei 25°C zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilierungskatalysatorlösung mit zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin zusammengemischt werden, im Vergleich zu einer identischen Lösung, welche keinen Hydrosilierungskatalysator enthält.

11. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff einen Extinktionsverlust von 99% innerhalb von etwa 10 Minuten bei 25°C zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilierungskatalysatorlösung mit zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin zusammengemischt werden, im Vergleich zu einer identischen Lösung, welche keinen Hydrosilierungskatalysator enthält.

12. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff ausgewählt ist aus Indoanilinfarbstoffen, Indophenolfarbstoffen, Chinonmonoiminfarbstoffen, Chinondiiminfarbstoffen, Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen, Cyclohexadienonfarbstoffen, Iminocyclohexadienonfarbstoffen, Imidazolylidincyclohexadienonfarbstoffen, Dihydronaphthalinonfarbstoffen, Iminodihydronaphthalinonfarbstoffen, Imidazolylidindihydronaphthalinonfarbstoffen, Cyclohexadieniminfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(trifluormethylsulfonyl)hexatrienylfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(trifluormethylsulfonyl)butadienylfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(fluorsulfonyl)hexatrienylfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(fluorsulfonyl)butadienylfarbstoffen, Oxazolonfarbstoffen und ionischen Farbstoffen.

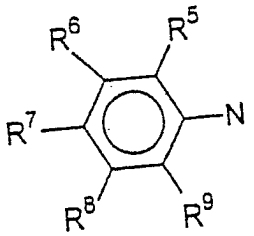
13. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, wobei:
die mehrfach-ethylenische Verbindung ein Silikongerüst mit zwei oder mehreren funktionellen Vinylgruppen umfasst;
die Vernetzerverbindung mindestens zwei SiH-Gruppen umfasst und ausgewählt ist aus Organohydrosilan-, Organohydrocyclopolysiloxan-, Organohydropolysiloxan- und verzweigten Organohydropolysiloxanresten; und
der Katalysator einen Komplex aus Platin und einem Vinylsiloxanrest umfasst, und wobei die Zusammensetzung ein Molverhältnis von Platin zu funktionellen Vinylgruppen zwischen 1 : 2 und 1 : 1000 umfasst; wobei die Farbänderung innerhalb von etwa 10 Minuten erfolgt.

14. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff ausgewählt ist aus: neutralen Farbstoffen, dargestellt durch die nachstehende allgemeine Formel:

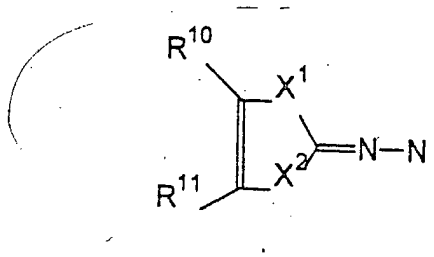


wobei:
R^1, R^2, R^3 und R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 verbunden sein können, um einen gesättigten oder ungesättigten Ring zu bilden;
A für O, S oder NR^{22} steht, wobei
R^{22} ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist; und
B irgendein Rest ist, geeignet zum Bereitstellen erweiterter Konjugation, um dadurch den Farbstoff zu befähi-

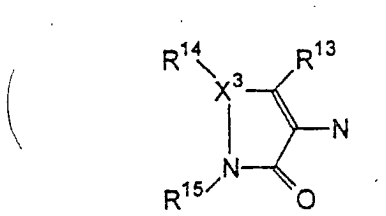
gen, sichtbare, nahe UV- oder nahe Infrarotstrahlung zu absorbieren, einschließlich der Reste der Formel D, E, F, H oder J, wobei
D durch die folgende Formel dargestellt ist:



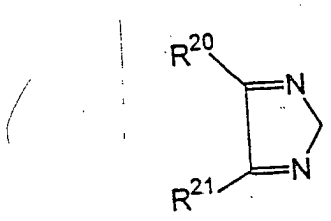
wobei:
R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei zwei beliebige benachbarte R^5-, R^6-, R^7-, R^8- und R^9-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
E durch die folgende Formel dargestellt ist:



wobei:
X^1 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O steht;
X^2 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O steht; und
R^{10}, R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei R^{10} und R^{11} verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
F durch die folgende Formel dargestellt ist:

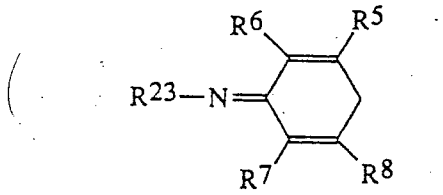


wobei:
X^3 für N oder CR^{16} steht; und
R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei zwei beliebige benachbarte R^{13}-, R^{14}-, R^{15}- und R^{16}-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
H durch die folgende Formel dargestellt ist:

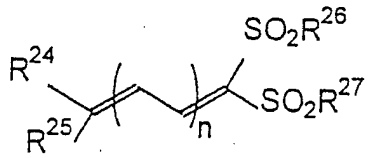


wobei:
R^{20} und R^{21} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein he-

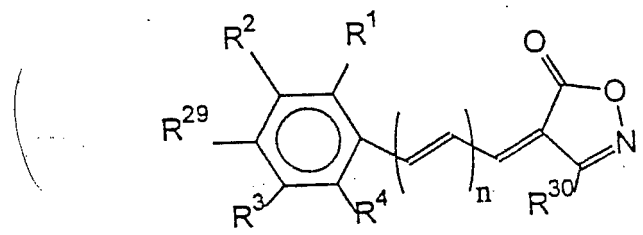
terocyclischer Rest ist, und wobei R^{20} und R^{21} verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
J durch die folgende Formel dargestellt ist:



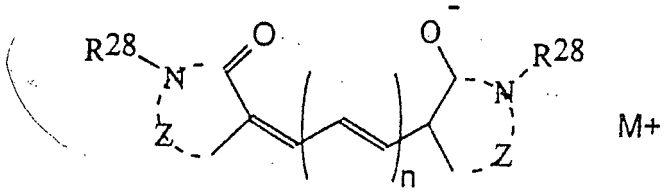
wobei: R^5, R^6, R^7 und R^8 jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei zwei beliebige benachbarte R^5-, R^6-, R^7- und R^8-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden; und
R^{23} ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
Sulfonylfarbstoffen, dargestellt durch die nachstehende allgemeine Formel:



wobei:
R^{24} und R^{25} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R^{24} und R^{25} ein substituierter Aryl-, Aminoaryl- oder heterocyclischer Rest ist oder solche enthält;
R^{26} und R^{27} jeweils unabhängig ein $-(CF_2)_mF$-Rest ist, wobei m eine Zahl zwischen 0 und 20 ist; und
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist;
neutralen Farbstoffen, dargestellt durch die nachstehende allgemeine Formel:

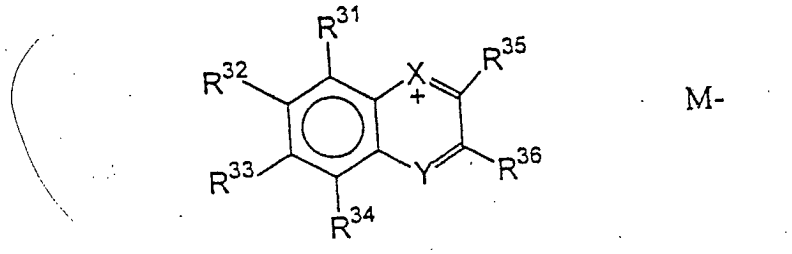


wobei:
R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei zwei beliebige benachbarte R^1-, R^2-, R^3-, R^4- und R^{29}-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden; und
R^{30} ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist;
anionischen Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:

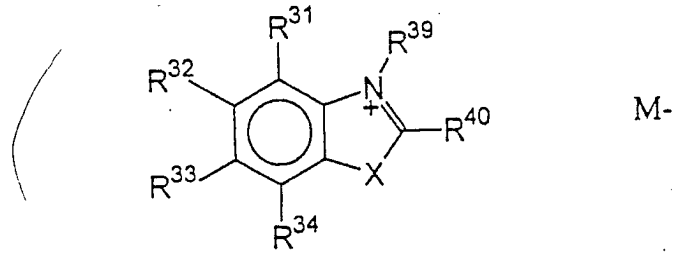


wobei:
Z für nichtmetallische Atome steht, die zur Vervollständigung eines substituierten oder unsubstituierten, Stickstoff enthaltenden, heterocyclischen Rings notwendig sind;
R^{28} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;

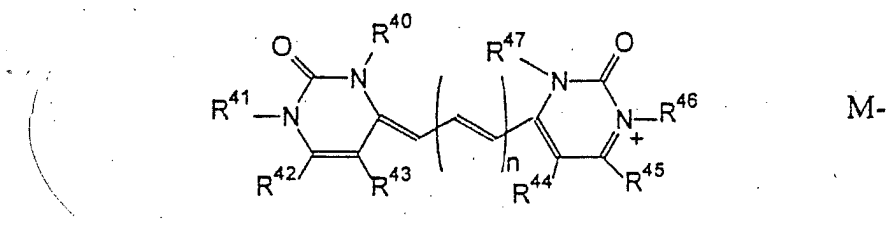
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist; und wobei
M+ ausgewählt ist aus irgendeinem geeigneten Kation;
kationischen Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:



wobei:
R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei zwei beliebige benachbarte R^{31}-, R^{32}-, R^{33}- oder R^{34}-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
R^{35} und R^{36} wie vorstehend für R^{33} und R^{34} definiert sind;
X für O, S oder NR^{37} steht;
Y für N oder CR^{38} steht;
R^{37} und R^{38} wie vorstehend für R^{33} definiert sind; und wobei
M– irgendein geeignetes Anion ist;
kationischen Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:



wobei:
R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34} und R^{35} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei zwei beliebige benachbarte R^{31}-, R^{32}-, R^{33}- oder R^{34}-Reste verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;
R^{39} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
X für $C{=}R^{48}$, $C(R^{38})_2$, O, S oder NR^{37} steht, wobei
R^{37} wie vorstehend für R^{39} definiert ist,
R^{38} wie vorstehend für R^{40} definiert ist,
R^{48} ein Oxo-, ein zweiwertiger, Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein zweiwertiger heterocyclischer Rest ist und wobei R^{48} und R^{34} verbunden sein können, um einen ungesättigten Ring zu bilden, und R^{37} und R^{34} verbunden sein können, um einen Ring zu bilden; und wobei
M– irgendein geeignetes Anion ist; und
kationischen Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:



wobei:
R^{42} bis R^{47} jeweils unabhängig ein Wasserstoff-, Halogenatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbyl enthaltender Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, und wobei zwei beliebige benachbarte R^{41}- bis R^{43}-Reste und R^{44}- bis R^{46}-Reste einen

Ring bilden können;
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist; und wobei
M– irgendein geeignetes Anion ist.

15. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei:
die mehrfach-ethylenische Verbindung ein Silikongerüst mit zwei oder mehreren funktionellen Vinylgruppen umfasst;
die Vernetzerverbindung mindestens zwei SiH-Gruppen umfasst und ausgewählt ist aus Organohydrosilan-, Organohydrocyclopolysiloxan-, Organohydropolysiloxan- und verzweigten Organohydropolysiloxanresten; und
der Katalysator Platin umfasst, und wobei die Zusammensetzung ein Molverhältnis von Platin zu funktionellen Vinylgruppen zwischen 1 : 2 und 1 : 1000 umfasst.

16. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff ausgewählt ist aus neutralen Farbstoffen, wie etwa: 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2-methyl-4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dibrom-4-[(2,4-dibromphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,3,5-Trichlor-4-[(2,4,6-trichlorphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-phenyl-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethoxy-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Bis[1,1-(dimethyl)ethyl]-4-[4,5-bis(2-ftuyl)-(2H)-imidazol-2-yliden]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-imin; Mono[(3-methyl-2-(3H)-benzothiazolyliden)hydrazono]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion; 4-[(3-Chlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on; 4-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on; 3-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-2,5-dihydro-4,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-2-on; 4-(Phenylsulfonyl)imino-1-[4-[(phenylsulfonyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenyl]-2,5-cyclohexadien; 4-[6,6-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3,5-hexatrienyl]-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2-ethoxy-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,5-dimethoxy-N,N-dimethylbenzolamin; 9-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,3,6,7-tetrahydro-(1H,5H)-benzo[ij]chinolizin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,6-N,N-tetramethylbenzolamin; 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin; 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid); 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin; und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5-(4H)-oxazolon; anionischen Farbstoffen mit den nachstehenden Anionen: 5-[5-(1,3-Diethylhexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadienyliden]-1,3-diethyl-2,4,6-(1H,3H,5H)-pyrimidentrion; und kationischen Farbstoffen mit den nachstehenden Kationen oder mit Kationen der nachstehenden kationischen Farbstoffe: 3H-Indolium,3-[3-[4-(dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-phenyl; Benzothiazolium,3-(3-amino-3-oxopropyl)-2-[[4-[bis(2-chlorethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-; Benzothiazolium,3-(3-amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)phenyl]azo]-6-ethoxy-; Benzothiazolium,3-(3-amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]azo]-6-ethoxy-; CAS 12221-40-8; CAS 12270-14-3; CAS 12221-31-7; CAS 12221-34-0; Benzo[a]phenoxazin-7-ium,9-(dimethylamino)-; 2-[4,4-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium; 4-[4,4-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium; Naphtho[2,1-d]thiazolium,2-[4,4-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethyl-; 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethe-

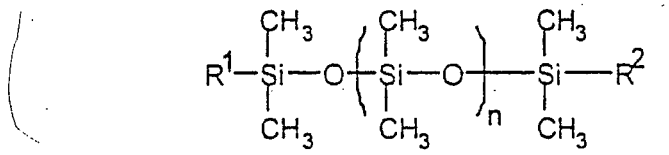
nyl]-1-phenyl-3-methylchinoxalinium; Chinolinium,2-[3-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methyl-; Benzothiazolium,2-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-; Benz[cd]indolium,2-[4-(diethylamino)-2-ethoxyphenyl]-1-ethyl-; 2-[p-(Dimethylamino)styryl]-1,3-dimethylchinoxalinium; 2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinoxalinium; C. I. Basisch Blau 40; Benzothiazolium,2-[[4-[ethyl-(2-hydroxyetliyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-; C. I. Basisch Blau 42; C. I. Basisch Blau 53; 3H-Indolium,5-chlor-2-[5-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1,3-pentadienyl]-1,3,3-trtmethyl-; Basisch Blau 142; Benz[cd]indolium,2-[2-(9-ethyl-(9H)-carbazol-3-yl)ethenyl]-1-methyl-; Benz[cd]indolium,2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]-2-phenylethenyl]-1-methyl-; Benz[cd]indolium,2-[2,2-bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-; Benz[cd]indolium,2-[2-(2,3-dihydro-1-methyl-2-phenyl-(1H)-indol-3-yl)-2-(2-methylphenyl)ethenyl]-1-methyl-; Pyrimidinium,4-[5-(2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-4(1H)-pyrimidinyliden)-1,3-pentadienyl]-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-;
(3H)-Indolium,2-[[3-[(1,3-dihydro-1,3,3-timethyl-(2H)-indol-2-yliden)methyl]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]methyl]-1,3,3-timethyl-; Benz[cd]indolium,2-[2-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]ethenyl]-1-methyl-; (3H)-Indolium,3-[3-[4-(dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-; (3H)-Indolium,3-[(2,5-dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1,2-dimethyl-; (3H)-Indolium,3-[(2,5-dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1-methyl-2-phenyl-; 2-[2-[2-Chlor-4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium; C. I. Basisch Violett 22; C. I. Basisch Rot 15, Benz[cd]indolium,2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-; Benz[cd]indolium,2-[2-[4-(dimethylamino)-2-ethoxyphenyl]ethenyl]-1-methyl-; und (3H)-Indolium,2-[1-cyano-4,4-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1,3,3-timethyl-.

17. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff ausgewählt ist aus 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[4-Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin; 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid); 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin; und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5(4H)-oxazolon.

18. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 17, wobei die mehrfach-ethylenische Verbindung ein Silikongerüst mit zwei oder mehreren funktionellen Vinylgruppen umfasst;
die Vernetzerverbindung mindestens zwei SiH-Gruppen umfasst und ausgewählt ist aus Organohydrosilan-, Organohydrocyclopolysiloxan-, Organohydropolysiloxan- und verzweigten Organohydropolysiloxanresten, wobei die Zusammensetzung ein Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen zwischen 1 : 1 und 10 : 1 umfasst; und
der Katalysator Platin umfasst, und wobei die Zusammensetzung ein Verhältnis von Platin zu funktionellen Vinylgruppen zwischen 1 : 2 und 1 : 1000 umfasst.

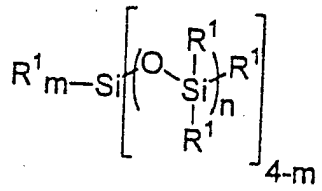
19. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Zusammensetzung bei Härtung eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten zeigt.

20. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 2; wobei das härtbare Silikonpolymer die Formel aufweist:



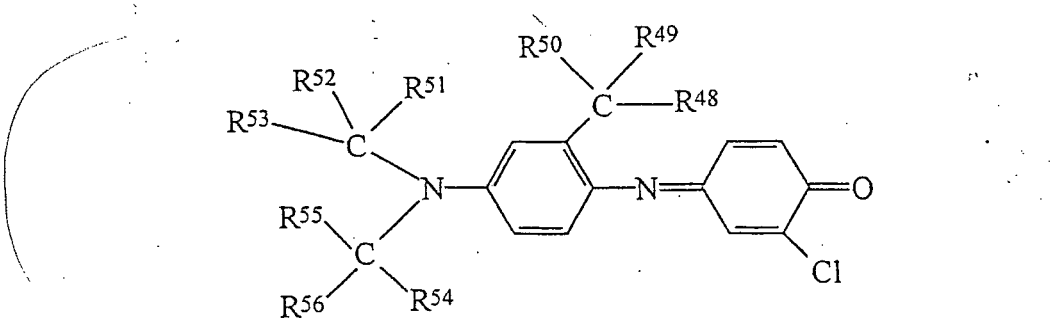
wobei R^1 und R^2 Vinylgruppen sind und n einen Wert zwischen etwa 50 und 2000 hat.

21. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, wobei das härtbare Silikonpolymer die Formel aufweist:

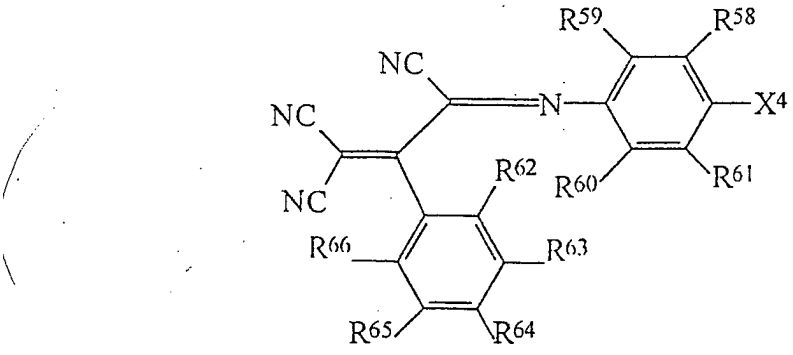


wobei mindestens zwei, aber nicht mehr als die Hälfte aller Reste R^1 in dem Polymer eine funktionelle Gruppe umfassen, die ausgewählt ist aus Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, Propenyl-, Isopropenyl-, Hexenyl-, Cyclohexenyl-, Cyclopentenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenylgruppen, und die übrigen der Reste R^1 eine nichtfunktionelle Gruppe umfassen; und wobei m für 0, 1, 2 oder 3 steht und n für eine Zahl mit einem mittleren Wert von 1 bis etwa 10000 steht.

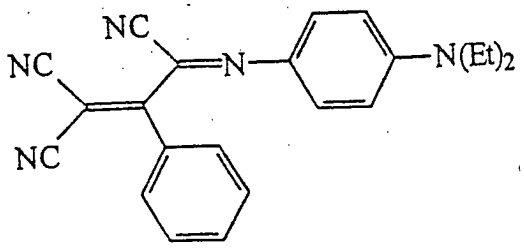
22. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Härtung anzeigende Farbstoff ausgewählt ist aus: Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:



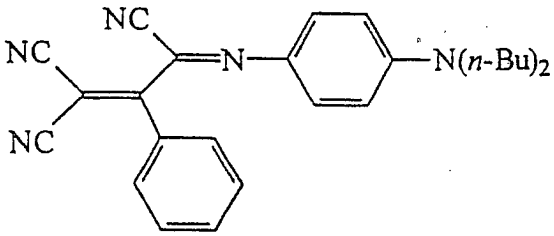
wobei R^{48}, R^{49} und R^{50} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoff-, Halogenatom, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Hydrocarbylrest, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere Heteroatome,
R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Hydrocarbylrest, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere Heteroatome, und gegebenenfalls zwei beliebige Reste aus R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} zusammen einen alicyclischen oder aromatischen Ring bilden können;
Farbstoffen der nachstehenden allgemeinen Formel:



wobei X^4 ein N-R^{67}-, R^{68}-, O-R^{69}-, S-R^{70}- oder $CR^{71}R^{72}R^{73}$-Rest ist und wobei R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoff-, Halogenatom, einem Hydrocarbylrest, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere Heteroatome, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest, und R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Hydrocarbylrest, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere Heteroatome, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen heterocyclischen Rest; oder
Farbstoffen, ausgewählt aus Verbindungen der Formel:



und



23. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung, umfassend die Schritte: Mischen einer mehrfach-ethylenischen Verbindung; einer Vernetzerverbindung mit mindestens 2 SiH-Gruppen, eines Hydrosilierungskatalysators und eines Härtung anzeigenden Farbstoffs, welcher innerhalb von etwa 10 Minuten bei 25°C eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, etwa 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Hydrosilierungskatalysatorlösung mit zwischen etwa 2 und 3 Gewichtprozent Platin zusammengemischt werden; und
Beobachten der Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung eine erste Farbe aufweist, bevor die Härtungsreaktion durchgeführt wird, und eine zweite Farbe, nachdem die Härtungsreaktion durchgeführt wurde, und wobei die erste und zweite Farbe sich um mindestens 5 ΔE*-Einheiten unterscheiden.

24. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei der Überwachungsschritt mit dem menschlichen Auge durchgeführt wird.

25. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei die zweite Farbe der härtbaren Zusammensetzung visuell mit einem Referenzfarbstandard verglichen wird, und wobei die Farbdifferenz zwischen dem Referenzfarbstandard und der zweiten Farbe der härtbaren Zusammensetzung weniger als 3 ΔE*-Einheiten beträgt.

26. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei die erste Farbe der härtbaren Zusammensetzung visuell mit einem Referenzfarbstandard verglichen wird, und wobei die Farbdifferenz zwischen dem Referenzfarbstandard und der ersten Farbe der härtbaren Zusammensetzung weniger als 3 ΔE*-Einheiten beträgt.

27. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei der Überwachungsschritt mit Hilfe eines Kolorimeters, Fluorimeters oder Spektralphotometers durchgeführt wird.

28. Verfahrung zur Überwachung der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei sich die erste und zweite Farbe um mindestens 15 ΔE*-Einheiten unterscheiden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

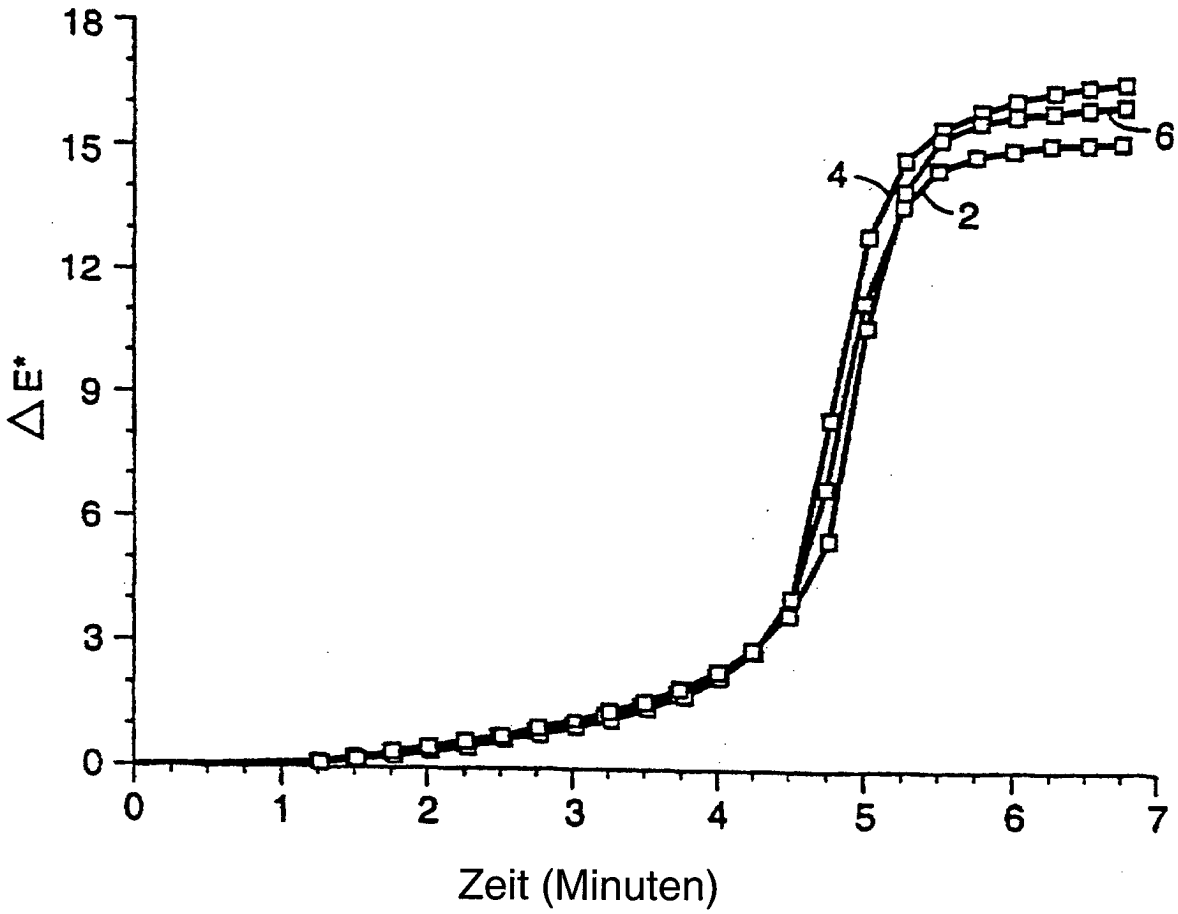


Fig. 1