(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3928071号
(P3928071)
(45)発行日　平成19年6月13日(2007.6.13)　(24)登録日　平成19年3月16日(2007.3.16)

(51)Int.Cl.		F I		
A61K 6/10	(2006.01)	A61K	6/10	
C08L 83/05	(2006.01)	C08L	83/05	
C08L 83/07	(2006.01)	C08L	83/07	
C09B 23/00	(2006.01)	C09B	23/00	L
C09B 53/02	(2006.01)	C09B	53/02	

請求項の数 3　(全 102 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-503486
(86)(22)出願日　平成7年6月29日(1995.6.29)
(65)公表番号　特表平10-502352
(43)公表日　平成10年3月3日(1998.3.3)
(86)国際出願番号　PCT/US1995/008383
(87)国際公開番号　WO1996/000560
(87)国際公開日　平成8年1月11日(1996.1.11)
審査請求日　平成14年7月1日(2002.7.1)
(31)優先権主張番号　08/269,195
(32)優先日　平成6年6月30日(1994.6.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，　ミネソタ　５５１４４－１０００，　セント　ポール，　スリーエム　センター
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化指示性染料を含む歯科印象材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ヒドロシリル化触媒の存在のもとでＳｉＨ基と反応することができる少なくとも２個の官能基を含む硬化性シリコーンポリマー；

少なくとも２個のＳｉＨ基を含む架橋剤化合物；

白金と不飽和有機ケイ素物質の錯体を含むヒドロシリル化触媒；並びに

１種以上の硬化指示性染料であって、その500μｇが500μｌのジクロロメタン、100μｌのペンタメチルジシロキサン、及び約２～３重量％の白金を含む10μｌのヒドロシリル化触媒溶液と混合された場合に25℃で約10分間以内に変色を示す硬化指示性染料；

を含む、硬化によって変色を示す歯科印象材料。

【請求項２】

ヒドロシリル化触媒の存在のもとでＳｉＨ基と反応することができる少なくとも２個の官能基を含む硬化性シリコーンポリマー；

少なくとも２個のＳｉＨ基を含む架橋剤化合物；

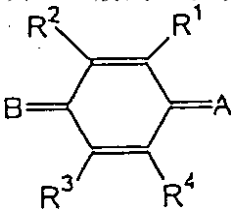
白金と不飽和有機ケイ素物質の形態の錯化物との錯体を含むヒドロシリル化触媒であって、前記不飽和有機ケイ素物質が、

下記実験式により表される不飽和シラン：

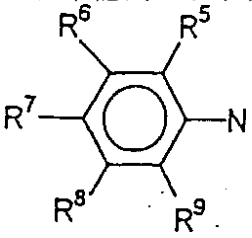
$R_aR'_bSi_cX_z$

（式中、Ｒは脂肪族不飽和基ではなく、且つ１価の炭化水素基から選ばれ、Ｒ’は１価の脂肪族不飽和炭化水素基から選ばれ、Ｘは加水分解性の基であり、ｃは少なくとも１の整

数であり、ｂは２以上の整数であり、そして線状又は分枝状シランに対してはａ，ｂ及びｚの合計は２＋２×ｃに等しく、ここでｃは４～18の整数であり、そして環状シランに対してはａ，ｂ及びｚの合計は２×ｃに等しい）；
下記実験式により表される不飽和線状又は分枝状シロキサン：
$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)}$
（式中、Ｒ及びＲ’は上記定義の通りであり、ｆは２～10,000の間の整数であり、ｅは２以上の整数であり、ｄとｅの合計は２＋２×ｆに等しい）；及び
下記実験式により表される不飽和環状シロキサン：
$R_dR'_eSi_fO_f$
（式中、Ｒ及びＲ’は上記定義の通りであり、ｅは２以上の整数であり、ｆは３～18の整数であり、そしてｄとｅの合計は２×ｆに等しい）からなる群より選ばれ、
ここで前記触媒錯体は、$H_2PtCl_6・nH_2O$, $NaHPtCl_6・nH_2O$, $KHPtCl_6・nH_2O$, $Na_2PtCl_6・nH_2O$, $K_2PtCl_6・nH_2O$, $PtCl_4・nH_2O$, $PtCl_2$, $Na_2PtCl_4・nH_2O$, $H_2PtCl_4・nH_2O$, $NaHPtCl_4・nH_2O$, $KHPtCl_4・nH_2O$, K_2PtBr_4, $((CH_2=CH_2)・PtCl_2)_2$, $(PtCl_2・C_3H_6)_2$、及びクロロ白金酸６水和物とオクチルアルコールの反応生成物からなる群より選ばれるハロゲン化白金を使用して形成され、ここで前記触媒はカルステット触媒であって、１グラム原子の白金当たり約0.1グラム原子以下の有効な無機ハロゲンを有する；並びに、
１種以上の少なくとも10,000$M^{-1}cm^{-1}$のモル吸光係数を有する硬化指示性染料；
を含む、硬化によって少なくとも10ΔE^*単位の変色を示す歯科印象材料。
【請求項３】
触媒の存在のもとでＳｉＨ基と反応することができる少なくとも２個の官能基を含む硬化性シリコーンポリマー；
少なくとも２個のＳｉＨ基を含む架橋剤化合物；
ヒドロシリル化触媒；並びに
１種以上の硬化指示性染料であって、
次の一般式により表される中性染料：

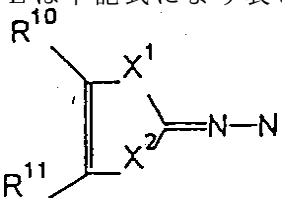


（式中：
各R^1，R^2，R^3及びR^4基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR^1とR^2又はR^3とR^4は結合して飽和又は不飽和環を形成していてよい；
Ａは、Ｏ，Ｓ又はNR^{22}であり、ここでR^{22}は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基である；及び
Ｂは、延長された共役を提供することができ、それにより該染料が可視光、近紫外線、又は近赤外線を吸収できるようにする基であって、式Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｈ又はＪの基を含み、ここで
Ｄは下記式により表される：

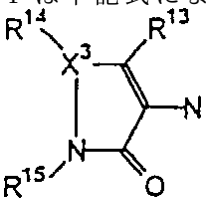


（式中：
各R^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は

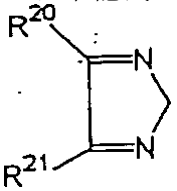
複素環式基であり、そしてR[5]，R[6]，R[7]，R[8]及びR[9]のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよい）；
Eは下記式により表される：



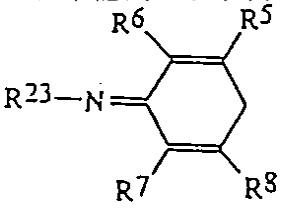
（式中：
X[1]は、C（R[12]）[2]，S，NR[12]又はOであり；
X[2]は、C（R[12]）[2]，S，NR[12]又はOであり；及び
各R[10]，R[11]及びR[12]基は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR[10]とR[11]は結合して環を形成していてもよい）；
Fは下記式により表される：



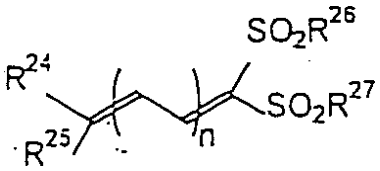
（式中：
X[3]はN又はCR[16]であり；及び
各R[13]，R[14]，R[15]及びR[16]基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR[13]，R[14]，R[15]及びR[16]のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてよい）；
Hは下記式により表される：



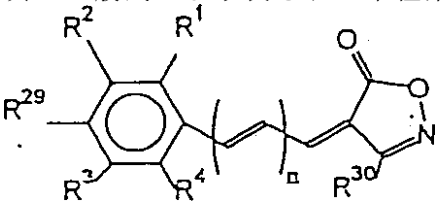
（式中：
各R[20]及びR[21]基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR[15]とR[16]基は結合して環を形成していてもよい）；並びに
Jは下記式により表される



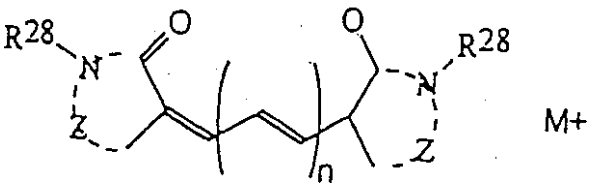
（式中：
各R[5]，R[6]，R[7]及びR[8]基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR[5]，R[6]，R[7]及びR[8]基のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよく；及び
R[23]は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基、又は複素環式基である）；
次の一般式により表されるスルホニル染料：



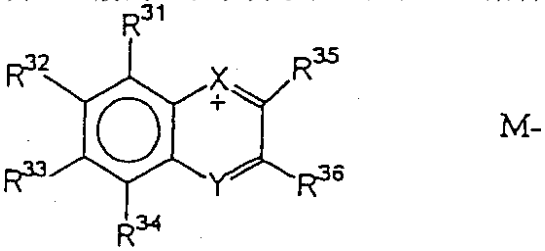
（式中：
各R^{24}及びR^{25}基は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、ただしR^{24}及びR^{25}基の少なくとも１つは、置換アリール、アミノアリール若しくは複素環式基であるか、又は置換アリール、アミノアリール若しくは複素環式基を含む；
各R^{26}及びR^{27}基は独立に－（CF_2）$_m$Ｆ基であり、ここでｍは０～20の数である；及びｎは５以下の整数である）；
次の一般式により表される中性染料：



（式中：
各R^1，R^2，R^3，R^4及びR^{29}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、R^1，R^2，R^3，R^4又はR^{29}基のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよい；及び
R^{30}は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてｎは５以下の整数である）；
次の一般式により表されるアニオン染料：

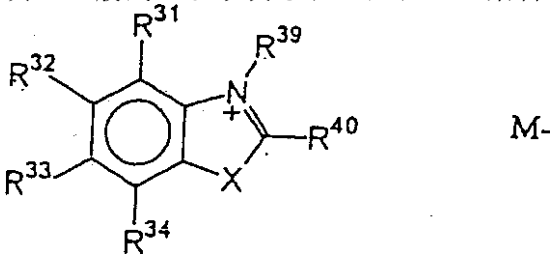


（式中：
Ｚは、置換又は未置換窒素含有複素環式環を形成するのに必要な非金属原子を表し；
各R^{28}は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基である；
ｎは５以下の整数である；及び
M+は適切なカチオンから選ばれる）；
次の一般式により表されるカチオン染料：

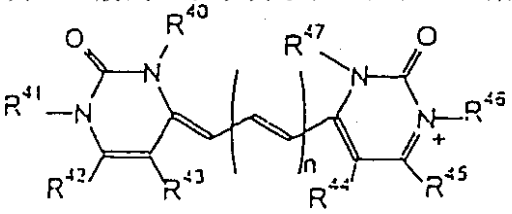


（式中：
各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基又は複素環式基であり、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}又はR^{34}基のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよい；
R^{35}及びR^{36}はR^{33}及びR^{34}についての上記定義の通りである；
Ｘは、Ｏ，Ｓ又はＮR^{37}である；
ＹはＮ又はＣR^{38}である；

R^{37}及びR^{38}はR^{33}についての上記定義の通りである；及び
M-は適切なアニオンである）；
次の一般式により表されるカチオン染料：



（式中：
各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}又はR^{34}基のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよい；
R^{39}は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基である；
Xは、C＝R^{48}，C（R^{38}）$_2$，O，S又はNR^{37}であり、ここで
R^{37}はR^{39}についての上記定義の通りであり；
R^{38}はR^{40}についての上記定義の通りであり；
R^{48}は、オキソ基、２価ヒドロカルビル含有基又は２価複素環式基であり、R^{48}とR^{34}は結合して不飽和環を形成していてもよく、またR^{37}とR^{34}が結合して環を形成していてもよい；及び
M-は適切なアニオンである）；
次の一般式により表されるカチオン染料：



（式中：
各R^{42}～R^{47}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基である；
各R^{40}，R^{41}，R^{46}及びR^{47}基は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、R^{41}～R^{43}基のいずれの隣り合う２つが結合して環を形成していてもよく、またR^{44}とR^{45}が結合して環を形成していてもよい；
ｎは５以下の整数である；及び
M-は適切なアニオンである）；
からなる群より選ばれる硬化指示性染料；
を含み、硬化によって少なくとも10ΔE^*単位の変色を示す歯科印象材料。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、歯科及び耳科印象並びに医科及び歯科インプラントを製造するのに有用な硬化指示性ポリシロキサン組成物に関する。本発明は、更に、変色によりヒドロシリル化硬化性組成物（例えば、シリコーン組成物）の硬化点を視覚的に示す組成物及び方法に関する。

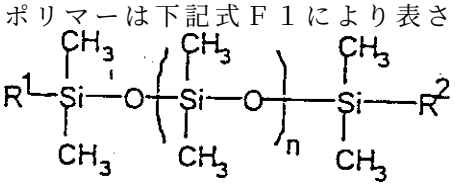
関連出願

本発明の譲受人により同時に出願された次の米国特許出願：「硬化指示性成形及びコーティング組成物」、代理人番号50570USA7A、郵送証明番号RB710214505USは本願の関連出願であって、引用によりその開示をここに含めることにする。

発明の背景

多くの物質は「硬化反応」の結果として状態変化する。例えば、硬化反応の結果として液状樹脂組成物は固体又はエラストマー物質に変化しうる。硬化反応は、例えば未硬化物質を加熱すること、２種以上の反応性成分を混合すること、又は未硬化物質を活性化放射線源若しくは電子線エネルギーに暴露することを含む種々の異なる方法で開始させることができる。使用される硬化方法に依存して状態間の遷移時間の長さは変化しうる。ある物質の状態変化は、その物質を探針で調べること及び粘度の変化を測定することにより確認される。しかしながら、この方法は、多くの場合に誤差が生じ、誤った解釈がなされる。更に、試料を手で触れて観察することは試料を傷つける場合があり、また硬化度の僅かではあるが重要な変化は分からない。物質の状態変化を観察する他の方法には、その物質の流動学的性質を測定すること、又は物質を分析的に観察すること（例えば、ＮＭＲプローブのような装置を使用して部室の官能基の変化を直接測定すること）が含まれる。残念なことに、これらの直接的方法は日常的な硬化反応の観察に対して実際的でないか、又は観察される試料を破壊するか若しくは傷つける。

硬化反応する物質の一つの例はシリコーン物質である。「シリコーン」非常に広範囲の物理的性質を有する合成ポリマー物質である。これらは低い若しくは高い粘度の液体、固体樹脂、又は加硫性ゴムである。これらは交互のケイ素原子及び酸素原子の特異な分子構造に由来する有機と無機の化学的性質の異常な組合せを示す。ある典型的なポリシロキサンポリマーは下記式Ｆ１により表される。



(F 1)

これらのシリコーンポリマーは、他のシロキサンからの平衡反応により生成し、そして典型的には約0.01Pa・秒から2500Pa・秒の範囲の粘度を有する。シリコーンポリマーは、他の化学物質及び充填剤と混合し、非常に多様な生成物となって多くの用途に提供される。

加硫シリコーンは特別な種類のシリコーンであって、これらは本来の特性として、架橋体を形成し、そして同時に鎖長を有効に延ばしていく化学反応により低分子量ポリマーから「架橋した」エラストマーに発達する。加硫シリコーン（例えば、付加硬化性シリコーン）は、シーラント、コーキング、接着剤、塗料、注封材料、剥離ライナー、耳科印象材料（otologic impression material）、成形材料、歯科印象材料（dental impression material）、及び医科及び歯科インプラントとしての用途を含む産業界で多くの用途を有する。加硫シリコーン中の基本成分は、ポリマー鎖の「官能基」又は基（例えば、図１のR^1及びR^2）と反応すると同時に鎖を延ばし、そして側部で結合し、シリコーンエラストマーの特徴的な架橋した網状構造を形成する架橋性成分（以下「架橋剤」と呼ぶ）である。一般に、触媒は架橋剤とポリマーの官能基との間の反応を促進するのに使用される。

多くの種類の加硫シリコーン及び同様に多くの種類の架橋性成分及び触媒が存在する。二つのこのような系には、（ｉ）縮合硬化性シリコーン、及び（ii）付加硬化性シリコーン、例えばヒドロシリル化硬化性シリコーンが含まれる。縮合硬化性シリコーンは、特徴的に、且つ多くの場合に困ったことに、架橋反応の副生成物として水（又はアルコール）を遊離する。これらの系における架橋反応は、典型的には、シリコーンポリマー、架橋剤及び触媒を組み合わせることにより誘発される。アミン及び錫のカルボン酸塩のような種々の触媒は縮合硬化を開始しそして促進する。低温において縮合硬化性シリコーンは、典型的には、完全に硬化するまで長時間（数時間又は数日間）を要する。触媒濃度が高いと及び／又は高温であると硬化時間は短くなる。

付加縮合性シリコーン（例えば、ヒドロシリル化硬化性シリコーン）は、一般に縮合硬化性シリコーンよりも性能が良く且つ寸法的により正確であると考えられている。縮合硬化性シリコーンとは異なって、付加硬化性シリコーン、例えばヒドロシリル化硬化性シリコーンは、硬化時に有害な副生成物を生成しない。このようなシリコーンは、ヒドロシリル化硬化性組成物が典型的には（１）２個以上のビニル官能基を含むポリマー；（２）２個以上のＳｉＨ結合を含む「ヒドロシラン」架橋剤成分；及び（３）白金触媒のような貴金

属触媒を含むという点で縮合硬化性シリコーンとは異なる。特に好ましい付加硬化性シリコーンは、（１）多価ビニル含有（multiply-vinyl-containig）オルガノポリシロキサンを（２）１分子当たり多数のＳｉＨ結合を含むオルガノポリシロキサン（以下「オルガノヒドロポリシロキサン」と呼ぶ）と反応させることにより形成される。この反応は典型的には（３）カルステット型（Karstedt type）の白金触媒の存在により促進される。引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第3,715,334号、同第3,775,452号及び同第3,814,730号にカルステット型の白金触媒が開示されている。

加硫シリコーンが塑像用成形材料（例えば、歯科印象材料）として使用される場合、この成形材料を２つの別々に分けられた混合物として使用者に提供されるのが通例である（例えば、触媒は架橋剤と別々に分けられて貯蔵される）。使用者が印象又はモデルを準備しようとする時、この２つを混ぜ合わせ、表面又は対象物にシリコーンを適用して成形し、次いで使用者はシリコーンが完全に硬化するまで待つことになる。次いで、硬化したシリコーンは表面又は対象物から取り出され、この表面の陰印象を保持する。陽原型は、次いでワックス又は焼石膏のような材料を印象の空洞内に充填することにより形成される。多くの場合、陽原型を即座に形成するのに適していない。従って、印象が長時間（往々にして数週間又は数カ月間）にわたって寸法を正確に保持することも重要である。

加硫シリコーンの硬化反応は、触媒、架橋剤及びポリマーの混合により一般に誘発される。触媒及び架橋剤の量を変えることにより硬化速度が調節される。硬化速度は、公知の抑制剤及び／又は遅延剤の添加により更に調節される。このような抑制剤としては１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサンがある。これらの遅延剤は往々にして触媒による反応と競合して架橋反応を遅らせることがある。一般に、反応が遅くなると、作業時間及び硬化時間（下記定義の通り）の双方に影響が及ぼされる。

材料が硬化し始めると、その粘度は増加する。最終的に混合物は「ゲル化」し、そして不可逆的に架橋ポリマー又は「エラストマー」に変化する。ゲル化点において、この物質は、もはや容易に流動せず、又は新たな形状をとらなくなる。従って、歯科印象のような応用においてはこの時間が「作業時間」の長さを規定する。

反応が完了（又は「実質的に」完了）した時に、この材料は「硬化」したといわれる。この材料は完全に硬化するまで表面と接触したままでいることが重要であるため、「硬化時間」は同様にシリコーン印象材料にとっての重要なパラメータである。歯科印象に対しては比較的短い硬化時間（例えば、10分間以内）を有していることが望ましい。表面から時期尚早に取り出すと歪んだ印象となり、口腔の外の歪んだ位置で架橋し続けることになる。残念なことに、往々にしてこの状況が歯科医に知らされず、高価ではあるが無駄な歯科器具が作製された後になって初めてわかる。従って、歯科医及び患者は長時間の印象作製工程及び器具作製工程を再度行わなくてはならない。このことは非常に費用がかかり、そして不便である。

歯科印象材料のような細かな再生が必要な用途において、硬化時間及び作業時間のパラメータは非常に重要であり、そして慎重に調整されねばならない。前述のように、反応しているシリコーン材料が流動して形状を変化するのに十分な時間流体のままでいる時間が作業時間である。反応が「ゲル化点」に達した後、この物質の性質は大きく変化し、そして更に流動しなくなる。歯科医が容易に且つゲル化前に（１）材料を混合し、次いで（２）それらを口腔内に適用するために十分な作業時間をとることが望ましい。

作業時間及び硬化時間の双方に影響を与える一つの重要な要因（前述の抑制剤又は遅延剤の使用に加えて）は触媒の「活性度」である。残念なことに、カルステット型の白金触媒は幾分分解しやすく、従って、種々の活性度を有する。正確な機構は未だ明らかにされていないが、この分解は高温（熱い倉庫又はトレーラー内で遭遇するような）で促進される。触媒成分が分解すると考えると、混合された組成物の硬化時間はますます長時間になる。前述のように、硬化時間の僅かな変化であっても、使用者が完全な硬化前にその材料を取り出すと印象の精度に悪影響を及ぼすことになる。このような早期の取り出しは、触媒の活性度が予期せずして貯蔵により低下するようなときに起こりやすい。作業時間及び硬

化時間に影響を及ぼす他の要因は触媒と架橋剤の比率である。この比率は混合物中の各ペーストの量を変えることにより（意図的に又は意図的でなく）調節することができる。
材料の硬化の程度の指標を提供するために種々のアプローチが試みられてきた。例えば、米国特許第5,047,444号、同5,118,559号及び同第5,182,316号には、硬化過程の間に生じる紫外蛍光の検出により硬化の程度を監視することができる硬化性組成物が開示されている。これらの組成物は、肉眼では見ることができない硬化の程度を有効に検知するために紫外線源及び紫外蛍光検出器の双方の使用を必要とする。米国特許第3,509,081号には、縮合シリコーン組成物中に望ましい硬化の程度で目に見える変色を示す染料を使用することが開示されている。この系は、発明者が述べているように「望ましい硬化と最終的な変色との間の技術的関係はないと考えられている」ために、明らかに限られており、且つ予測できない。更に前述のように、縮合シリコーンはそれらの寸法不安定性により限られている。ヨーロッパ特許出願第0 492 830A2号には、変色により硬化点を示す紫外線硬化性組成物が開示されている。この発明の組成物は、遊離基硬化性物質、紫外線により活性化する遊離基開始剤、及び遊離基発生光開始剤の存在のもとで紫外線に暴露することにより変色する染料を含む。この発明の好ましい染料にはアントラキノン及びビスアゾ染料が含まれる。米国特許第4,788,240号には、２個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、ポリオルガノ水素シロキサン、白金又は白金化合物触媒、及びアントラキノン又はアゾ染料を含む組成物が開示されている。この組成物は、成形又は歯科印象材料として有用であると記載されている。この特許において例示されている材料は、多くの歯科治療にとって望ましくない長い硬化時間を要する。

発明の要約

本発明は変色によりヒドロシリル化硬化性組成物の硬化を視覚的に示す組成物及び方法に関する。
本発明は、（１）多価エチレン性化合物（multiply-ethylenic compound）；（２）ケイ素に水素が結合している基を多数含む化合物；（３）ヒドロシリル化反応を触媒することができる金属又は金属錯体；及び（４）可視スペクトル（400nm～800nm）において光吸収又は発光し、ケイ素に水素が結合している化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで変色を示す１種以上の硬化指示性染料化合物；を含み、硬化を視覚的に監視することができる新規ヒドロシリル化硬化性組成物を提供する。
別の側面において、本発明は、シーラント、コーキング、接着剤、塗料、印象材料、成形材料、リトグラフ板、剥離ライナー、注封材料、及び反射シートを製造するのに有用な組成物（例えば、シリコーン組成物）を提供する。硬化が視覚的に監視できる本発明のシリコーン組成物は、（ａ）硬化性シリコーンポリマー、例えばビニル含有オルガノポリシロキサン；（ｂ）架橋剤、例えば多数のＳｉＨ結合を含むオルガノポリシロキサン；（ｃ）白金又は貴金属含有ヒドロシリル化触媒のような触媒；及び（ｄ）ケイ素に水素が結合した化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで変色を示す１種以上の硬化指示性染料；を含む。このシリコーン組成物の好ましい任意成分には、充填剤（例えば、微粉砕された金属、シリカ、石英、炭酸カルシウム又は金属酸化物）、適切な重合開始剤及び抑制剤、顔料、安定剤、界面活性剤、改質剤、指示剤補助剤、及び共重合性及び非共重合性補助溶剤等が含まれる。本発明の好ましい歯科印象「パテ」は、約20～90重量％の充填剤、より好ましくは約40～80重量％の充填剤、そして最も好ましくは約60～80重量％の充填剤を含む。好ましい歯科印象「塗料（wash）」（又は「単一相」の注入可能な材料）は、約10～70重量％の充填剤、より好ましくは約20～60重量％の充填剤、そして最も好ましくは約30～60重量％の充填剤を含む。
本発明の硬化性シリコーン組成物は、ビニル含有オルガノポリシロキサン、オルガノヒドロシロキサン、白金触媒及び硬化指示性染料を組み合わせることにより調製することができる。他の態様において、前記各成分は使用前に予備混合されて２つの部分にされる。例えば、「Ａ」部分はビニル含有オルガノポリシロキサン、白金触媒及び硬化指示性染料を含んで良く、一方、「Ｂ」部分はオルガノ水素ポリシロキサン及び任意にビニル含有オルガノポリシロキサンを含んでよい。代わりに硬化指示性染料を「Ａ」部分でなく「Ｂ」部

分に混合するか、又は「Ａ」及び「Ｂ」部分の双方に混合してもよい。他の態様において、各成分は一液型（one part）で提供され、そして更に硬化反応を抑制する成分（例えば触媒阻害剤）を含む。ヒドロシリル化抑制剤は、当該技術分野でよく知られており、アセチレン系アルコール化合物、特定のポリオレフィン系シロキサン、ピリジン、アクリロニトリル、有機ホスフィン及びホスファイト、不飽和アミド、及びアルキルマレエートのような化合物が含まれる。例えば、アセチレン系アルコール化合物は特定の白金触媒を阻害し、そして低温で硬化が起こるのを妨げる。加熱によってこの組成物は硬化し始める。触媒阻害剤の量は、触媒の活性度及び組成物にとって望ましい保存寿命に依存して触媒の量の約10倍又はそれ以上に及んで変化しうる。代わりに、硬化指示性染料、ビニル含有オルガノポリシロキサン、オルガノヒドロポリシロキサン、並びに米国特許第4,530,879号、同第4,510,094号、同第4,916,169号、同第5,145,886号及び米国特許出願第07/626,904号及び同第07/327,009号に開示されているような白金触媒を含む一液型組成物を使用することができる。このような一液型組成物は室温で安定であり、そして触媒が可視光に露光したときに硬化する。

「硬化指示性染料（cure indicating dye）」は硬化性組成物に加えられてヒドロシリル化反応の程度（例えば、架橋反応の程度）の視覚的な目安を提供する。硬化指示性染料は、ケイ素に水素が結合している化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで変色を示し、且つ硬化反応が起こる前に第１の色を有し、そして硬化反応が起こり硬化点に達した後に第２の色を有することにより特徴づけられる硬化性組成物である。前記第１及び第２の色は十分に異なり（又は十分に異なる強度を有し）、そして肉眼により又は分光分析計、比色計又は蛍光計のような適切な装置を使用して容易に識別できる。ここで「色」なる用語は、「暗光」を含む短波長の光を用いて調べた場合に目に見える蛍光を含むと理解する。

本発明の組成物は、種々の硬化段階（例えば、作業時間又は硬化時間）の視覚的な同定が最終使用者に利益を与える種々の用途での利用が見出される。この特徴は、硬化のタイミングが印象の質に影響を及ぼす歯科印象の採取のような用途において特に都合よい。例えば、印象材料が完全に硬化する前に歯科医が口腔から印象材料を取り出すと、印象材料が硬化し続けるので印象は歪み易くなる。同様に、歯科医が印象材料を歯に適用する場合に、例えば印象材料を混合した後に、印象材料を適用するのが遅すぎると、印象材料が歯に容易に流動せず、したがって、正確なそれらの印象を取ることができなくなる。これらの状況の各々又は双方は、本発明の目に見える硬化の指標を利用することにより避けることができる。

代わりに、これらの組成物は、接着剤、コーキング材料、ガスケット、シーラント、塗料、注封材料を製造するため、又は硬化指示性材料が必要とされる他の用途に使用してもよい。本発明の好ましい用途には、印象材料及び模型材料（modeling material）又は感圧接着剤と共に使用する剥離コーティングのように表面の不粘着性又は低エネルギー性が必要とされる分野を含む。

定義

ここで用いる「架橋したポリマー」なる用語は、ポリマー鎖の官能基又は基（例えば、式Ｆ１のR^1及びR^2）と反応すると同時に鎖を延ばし、そして側部で結合し、例えば、シリコーンエラストマーに特徴的な架橋した網状構造を形成するポリマーを意味する。熱可塑性ポリマー（すなわち、加熱することにより軟化し、そして流動するポリマー）とは対照的に、架橋後の架橋したポリマーは特徴的には更に流動することはできない。

ここで用いる「シリコーン」なる用語は、交互にケイ素原子と酸素原子（すなわち、ポリシロキサンの化学構造）を有し、そして架橋剤化合物及び触媒化合物の存在のもとで硬化反応するのに十分なペンダント官能基を有するポリマーを意味する。

ここで用いる「加硫」なる用語は、一般的な特徴として室温において架橋を形成すると同時に鎖を延長する化学反応によって、比較的低分子量の線状又は分枝状ポリマーから架橋したエラストマーに発達するシリコーンを意味する。「室温における加硫」（ＲＴＶ）とは25℃又はこの温度付近で硬化反応が進行することを意味する。例えば、口の口腔は平均

して約32℃であり、したがって、室温に近い。「高い」温度で硬化する物質は比較的高い温度（例えば、50℃以上又は100℃以上）でのみ硬化するように作られたものであって、長時間室温で安定である（すなわち、硬化反応は抑制される）。
ここで用いる「化合物」なる用語は、特定の分子の性質を有する化学物質か、又はこのような物質（例えば、ポリマー物質）の混合物から生成したものを意味する。
「ヒドロシリル化」なる用語は、有機ケイ素水素化物化合物の脂肪族多重結合（例えば、オレフィン又はアセチレン不飽和）、好ましくはビニル基－ＣＨ＝ＣＨ$_2$を含む化合物への付加を意味する。ここで用いる「作業時間」なる用語は、硬化反応の開始（例えば、ビニル含有オルガノポリシロキサン、オルガノヒドロポリシロキサン、及び白金触媒が混合されたとき）と硬化反応が、例えば意図する目的のために再成形することのような更なる物理的作業が実際的に行えない点にまで進行したときとの間の時間を意味する。反応がこの後者の点にまで進行したとき、この物質は「ゲル化点」に達したといわれる。作業時間は好ましくは組成物を十分に混合し、そして組成物を所望の形状にするのに十分な時間である。多くの歯科印象組成物及び用途に対して、使用条件下での作業時間は好ましくは３０秒間以上、より好ましくは１分間以上、そして最も好ましくは２分間以上である。
ここで用いる「硬化時間（set time又はsetting time）」なる用語は、材料の最終的な硬化した状態の特徴が得られるように十分な硬化が起こるのに要する時間を意味する。シリコーン印象材料にとって硬化時間はシリコーン材料の永久的な変形を生じさせることなく複製すべき表面から材料を取り出してよい時間を意味する。硬化時間は、例えば、発振レオメータにより反応している組成物のトルクを測定することによりおおよそ知ることができる。トルク値が最大値に達したとき、その物質は完全に硬化したといえる。典型的な最大値よりは低い任意のトルク値（arbitrary torque value）（例えば、最大値の90%）は、代わりに、硬化時間の実際的な推定値として用いてよい。
一般に、より短い硬化時間が長い硬化時間よりも好ましい。歯科印象組成物にとって硬化時間は好ましくは反応の開始後10分間以内である。より好ましくは硬化時間は５分間に作業時間を足した合計よりも短い。最も好ましくは硬化時間は望ましい作業時間より少し長い。
ここで用いる「溶解性」なる用語は、溶液、すなわち本来的な溶液又はコロイド溶液を形成する物質の能力を意味する。本来的な溶液は、１種以上の物質（溶媒）中に１種以上の物質（溶質）が分子又はイオンレベルにおいて均一に分散した混合物である。コロイド分散液は往々にして溶液と呼ばれる。コロイド粒子は分子よりも大きいため、このような分散液を溶液と呼ぶのは厳密には間違いであるが、しかしながら、この用語は文献で広く用いられており、特に混合物が僅かに乳状である場合に用いられている。ここで用いる「分散性」なる用語は、分散液、すなわち一つの相が大量（bulk）の物質中に分散した微細粒子からなり、そしてこの粒子が分散相又は不連続相であり、且つ大量の物質が連続相又は分散媒である二相系を形成することができる物質の能力を意味する。
発明の詳細な説明
本発明は、（１）多価エチレン性化合物；（２）ケイ素に水素が結合した基を多数含む化合物；（３）ヒドロシリル化反応を触媒することができる金属又は金属錯体；及び（４）可視スペクトル（すなわち、400～800nm）において光吸収又は発光し、ケイ素に水素が結合した化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで色（蛍光も含む）の変化を示す１種以上の硬化指示性染料化合物；を含み、硬化を視覚的に監視することができる新規ヒドロシリル化硬化性組成物を提供する。硬化指示性染料は、硬化前に初期着色（場合に応じてこの色は着色した非硬化指示性染料又は顔料と混ざることができる）及び硬化後に異なる色を呈する組成物を提供する。この変色の結果、組成物の硬化反応又は硬化を視覚的に監視することができる。例えば、この硬化の指標（indication）は、使用者が組成物の作業時間を過ぎないようにさせるか、又は組成物が完全に硬化する前に組成物を早期に取り出すこと又は歪ませることがないようにさせる。
本発明を実施するに際し、この硬化性組成物は、架橋剤と触媒を組み合わせることにより硬化する多液型組成物（multiple-part composition）であるか、又は加熱及び／又は化

学作用のある放射線若しくは電子線エネルギーに暴露することにより硬化する一液型組成物であることができる。歯科治療にとって現在のところ最も好ましいものは室温加硫性（ＲＴＶ）の二液型付加硬化性組成物である。この組成物は、「硬化性シリコーンポリマー」、すなわち、ポリマーを重合又は硬化させて高分子量の状態にすることのできる例えばビニル基のような官能基を２個以上有するポリシロキサンを含有する。適切なシリコーンポリマーは当該技術分野において公知であって、例えば、”Silicones”Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第３版、第20巻、第922頁～第962頁（1982）に記載されている。

本発明に使用するのに適するエチレン性化合物には、ヒドロシリル化触媒の存在のもとで、ケイ素に水素が結合している化合物（代替的に「ＳｉＨ化合物」又は「架橋剤」と呼ぶ）と架橋反応する化合物が含まれる。典型的には、この架橋反応は触媒化合物により促進され、そして温度により影響を受ける（例えば、この反応は高温で若干速い速度で進行しても、代わりに高温で開始されてもよい）。好ましいエチレン性化合物には、ペンダント又は末端にエチレン性官能基（すなわち、触媒の存在のもとで前述のＳｉＨ化合物と反応することにより作用する基）を含むモノマー、オリゴマー又はポリマーが含まれる。代わりに、官能基はポリマー鎖に沿って（すなわち、主鎖に沿って）存在してよいが、ペンダント位置には存在しない。これらの中で、ビニル基が好ましく、末端のビニル基が最も好ましい。一般に、硬化した組成物の主鎖の「網状構造」又は「構造」は、それ以前のエチレン性化合物とＳｉＨ基を含んでいた化合物の双方からなると理解される。いずれかの化合物を高い若しくは低い濃度で又は高い若しくは低い初期分子量で使用できることが理解される。更に、エチレン性化合物とＳｉＨ化合物との組み合わせに依存して、これらの化合物中に種々の「主鎖」を用いることができ、そのため種々の物理的特性を有する種々の硬化した組成物を得ることができる。

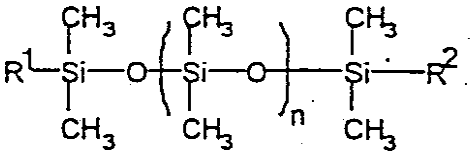
本発明に有用な脂肪族不飽和を含む化合物はオレフィン又はエチレン性不飽和を有する。これらの化合物はヒドロシリル化の分野において公知であって、例えば米国特許第3,159,662号（Ashby）、米国特許第3,220,972号（Lamoreaux）及び米国特許第3,410,886号（Joy）のような特許に開示されている。これらの不飽和化合物が炭素と水素以外の元素を含む場合には、これらの元素は酸素、窒素、ケイ素、又はこれらの組み合わせのいずれかであることが好ましい。不飽和脂肪族化合物は、２個以上の炭素間多重結合を含まねばならない。使用することができる脂肪族不飽和炭化水素の具体例には、ジオレフィン、例えば、ジビニルベンゼン、及び１，５－ヘキサジエンが含まれる。この不飽和脂肪族化合物は20から30個又はそれ以上の炭素原子を有することができる。

酸素含有不飽和脂肪族化合物も使用でき、特に不飽和がエチレン性である場合、例えば、ジビニルエーテル、エチレングリコールのジアリルエーテル、ジアリルエーテル、ジアリルアジペート、レソルシノール、ジアリルエーテルω－ウンデセニル、ω－ウンデシレネート（１０－ウンデセノエート）、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びリノレン酸メチルエステルを使用することができる。

塩化アシル及びカルボニル炭素原子以外に炭素原子上にハロゲン置換基を含有する化合物を含む、前述の不飽和脂肪族化合物のハロゲン化誘導体を使用することができる。窒素置換基を含む不飽和化合物も本発明の実施に際して有用である。

本発明の実施に際して有用な他の不飽和化合物には、脂肪族不飽和を含むポリマー、例えば、多塩基性飽和又は不飽和酸と多価不飽和アルコールから製造されたポリエステル樹脂、及び不飽和多塩基性酸と飽和多価アルコールから製造されたポリエステル樹脂が含まれる。

前述のように、本発明に使用するのに好ましい化合物の１種はシリコーン主鎖及び２個以上の官能基を含む。ある典型的なシリコーン組成物は前述の下記式Ｆ１により表されるポリシロキサンである。



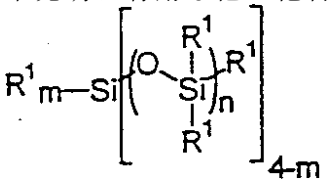
(F 1)

通常は、これらのポリマーは他のシロキサンからの平衡反応により生成し、典型的には約0.01Pa・秒から2500Pa・秒の粘度を有する。更に、ケイ素を含む特に有用な不飽和化合物は、引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第4,916,169号（Boardman等）に開示されている。ポリシロキサンの好ましい分子量は往々にして架橋前の組成物の所望の粘度に依存する。一般に、分子量が増加すると、これに対応して未架橋組成物の粘度が増加する。成形組成物として使用する場合、ｎの平均値は好ましくは10から6000の間である。より好ましくはｎの平均値は50から2000の間であり、最も好ましくはｎの平均値は100から1000の間である。１種以上の分子量のものの混合物も同様に使用してよい。

式（Ｆ１）のＲ[1]及びＲ[2]基はポリー鎖の「末端」部分であって、そして往々にして官能基、すなわち架橋反応に関与する基の結合部位である。式（Ｆ１）において非官能性のメチル基を有するとして示した１個以上の部位は、これに代えて１個以上の官能基を有することができ、Ｒ[1]及び／又はＲ[2]はメチル基又は下記のような他の１価ヒドロカルビル基又はハロゲン化ヒドロカルビル基のような非官能性の基を含んでよい。従って、式（Ｆ１）は単に末端官能基を有する「典型的な」ポリシロキサンポリマーを表すものである。２個以上の官能基の結合部位は所望の通りに変えることができ、本発明の実施に際して特に重要であるとは現在のところ考えられない。２個以上の官能基は一般に2～20個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロペニル基、イソプロペニル基及びヘキセニル基を含むアルケニル基、又はシクロヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘプテニル基及びシクロオクテニル基を含むシクロアルケニル基である。好ましい不飽和脂肪族基はビニルである。最も好ましくは、Ｒ[1]及びＲ[2]の双方がビニル基であって、式（Ｆ１）に示される末端部位に位置する。

特別な特性が必要な場合には、式（Ｆ１）のメチル基の代わりに他の非官能性１価ヒドロカルビル基及びハロゲン化１価ヒドロカルビル基を用いることができる。式（Ｆ１）のメチル基の全て又は幾つかの代わりに、例えば、１～１８個の炭素原子を有するアルキル基、例えば、メチル、エチルプロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシル、オクチル、及びオクタデシル；５～７個の環の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル及びシクロヘプチル；６～１８個の炭素原子を有するアリール基、例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル；ベンジル、β－フェニルプロピル、β－フェニルエチル、及びナフチルメチル；０～１８個の炭素原子を有するアルコキシ基、例えば、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、及びドデシルオキシ；並びにハロ置換炭化水素基、例えば、ジブロモフェニル、クロロメチル、３，３，３－トリフルオロプロピル及びクロロフェニルを使用できる。

本発明に有用な他の化合物は下記一般式により表される分枝状ポリシロキサンである：



(F1.1)

式中、各Ｒ[1]は上記定義の通りの官能基又は非官能基であり、好ましくはシロキサン中の全Ｒ[1]基の半分以下且つ少なくとも２個が官能基であり、ｍは０，１，２又は３であり、そしてｎは１から約10,000の平均値を有する。（Ｆ1.1）に示されるような１つ以上の分枝点（branch point）を含む化合物が使用されてよい。

本発明において適切なエチレン性化合物として有用であり且つ式1.1により表される官能基を含む特に重要なシロキサンポリマーはＭＱ樹脂である。これらのポリマーは４官能性のＳｉＯ$_{4/2}$（Ｑ単位）及びＲ^{a}Ｒ^{b}Ｒ^{c}ＳｉＯ$_{1/2}$（Ｍ単位）を含み、ここでＲ^{a}、Ｒ^{b}及びＲ^{c}はビニル、メチル、フェニル、エチル、ヒドロキシ又は水素である。Ｒ^{a}及びＲ^{b}がメ

チルであり且つR^cがビニルであるＭＱ樹脂が本発明におけるエチレン性化合物として使用するのに最も適する。典型的には、これらは配合中で唯一のエチレン性化合物として使用されるというよりは、むしろ他のエチレン性化合物、特にR^1及びR^2がビニルである式Ｆ１により表されるビニルを末端基とするポリジメチルシロキサンポリマーと組み合わされて使用される。歯科印象材料にこれらのポリマーを何種か使用することは米国特許第5,403,885号及び国際特許出願第WO93/17654号に開示されている。

ポリシロキサン成分の好ましい量は、シリコーン組成物の所望とする物理的特性（例えば、所望とする未硬化粘度、硬化後の硬度など）に依存して変化する。一つには、ポリマー成分に対して許容可能な分子量が広範囲であるため、及びポリマーに添加してもよい多くの種類の補助剤があるために、この量は広範囲にわたって変わる。現在のところポリマー成分の好ましい量は５重量％から99重量％の間である。より好ましくはポリマー成分の量は20重量％から90重量％の間である。最も好ましくはポリマー成分の量は20重量％から80重量％の間である。

架橋剤成分は少なくとも２個のケイ素－水素結合を含み、且つポリマー化合物であるか又はポリマーでない化合物であることができる。これらの化合物は当該技術分野において公知であって、例えばAshbyに付与された米国特許第3,159,662号、Lamoreauxに付与された米国特許第3,220,972号、及びJoyに付与された米国特許第3,410,886号に開示されており、これらの開示は引用によりここに含めることにする。

本発明に使用することができるケイ素に結合した水素原子を少なくとも２個有する化合物の種類は次のようなものである：

（a）下記実験式を有するオルガノヒドロシラン：

$(H)_a(R^3)_bSi_c$　　（Ｆ２）

（式中、各R^3は同一又は異なる有機基であり、好ましくは１価ヒドロカルビル基、１価アルコキシヒドロカルビル基及び１価ハロゲン化ヒドロカルビル基からなる群より選ばれ、ｃは少なくとも１の整数を表し、ａは少なくとも２の整数を表し、そしてａとｂの合計は２＋２×ｃの合計に等しい）；

（b）下記実験式を有するオルガノヒドロシクロポリシロキサン：

$H_dR^3_e(SiO)_f$　　（Ｆ３）

（式中、R^3は上記定義の通りであり、ｆは３～18の整数を表し、ｄは少なくとも２であり且つｆより小さいか又はｆに等しい値を有する整数を表し、そしてｄとｅの合計は２×ｆに等しい）；及び

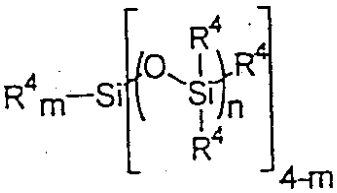
（c）下記実験式を有するオルガノヒドロポリシロキサンポリマー又はコポリマー：

$(H)_g(R^3)_hSi_jO_{(j-1)}$　　（Ｆ４）

（式中、R^3は上記定義の通りであり、ｊは２～10,000の整数を表し、ｇは少なくとも２であり且つｊより小さいか又はｊに等しい値を有する整数を表し、そしてｇとｈの合計は２＋２×ｊの合計に等しい）。

R^3により表される基には、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシル、オクチル及びオクタデシルのような１～18個の炭素原子を有する直鎖及び分枝アルキル基、例えばシクロヘキシル及びシクロオクチルのような５～８個の炭素原子を有するシクロアルキル基、アリール、アラルキル、及び、例えばフェニル、ナフチル、トリル、キシリル、ベンジル及びフェニルエチルのような６～18個の炭素原子を有するアルカリール基、並びに、例えばクロロメチル、クロロフェニル及びジブロモフェニルのようなそれらのハロ置換基が含まれる。好ましくは、R^3基にはメチル基及びフェニル基が含まれる。R^3基はまたアルケニル又はシクロアルケニル、例えばビニル、アリル及びシクロヘキセニルのような２～20個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基であることができる。R^3基が脂肪族不飽和を有する基である場合には、ケイ素－水素結合を含むケイ素化合物はそれ自体で反応してポリマーを形成することができる。

本発明に有用なケイ素に結合した水素を有する他の化合物は、下記一般式により表される分枝状オルガノヒドロポリシロキサンである：



(F5)

（式中、R^4はR^3についての上記定義の通りであり、そしてシロキサン中の全R^4基の半分以下且つ少なくとも２個は水素であり、ｍは０，１，２又は３を表し、そしてｎは１～約10,000の平均値を有する数を表す）。式（Ｆ５）に示されるように１個以上の分枝点を含む化合物を使用してよいことが理解される。ケイ素に結合した水素を多数含み且つ式（Ｆ５）に示される官能基を含む化合物として本発明において有用な化合物はＭＱ樹脂である。これらのポリマーは４官能性$SiO_{4/2}$（Ｑ単位）及び$R^dR^eR^fSiO_{1/2}$（Ｍ単位）を含み、ここでR^d、R^e及びR^fはビニル、メチル、フェニル、エチル、ヒドロキシ又は水素である。R^d及びR^eがメチルであり且つR^fが水素であるＭＱ樹脂が本発明におけるエチレン性化合物として最も適する。典型的にはこれらは配合中の唯一の架橋剤成分として使用されるというよりは、むしろ他の架橋剤成分、特に式（Ｆ４）に示されるオルガノヒドロポリシロキサンと組み合わされて使用される。

架橋剤成分の量は、望ましい架橋度のシリコーン組成物を提供するのに十分な量であるべきである。一つには、ポリマー成分及び／又は架橋剤成分に対して許容可能な分子量の範囲が広いために、この量は組成物中に存在する官能基（例えば、ビニル基）に対するＳｉＨ基の割合によって表示するのが最善と考えられる。現在のところ好ましい官能基に対するＳｉＨ基の比（「ＳｉＨ：Ｆ」）は１：１から20：１の間である。より好ましくはＳｉＨ：Ｆ比は１：１から10：１の間である。最も好ましくはＳｉＨ：Ｆ比は1.3：１から４：１の間である。現在のところ好ましい架橋剤成分の量は0.2重量％～90重量％の間である。より好ましくは架橋剤成分の量は0.2重量％から20重量％の間である。最も好ましくは架橋剤成分の量は0.2重量％から10重量％の間である。

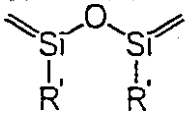
本発明に使用するのに適するヒドロシリル化触媒には、エチレン性基とケイ素に水素が結合した基との間の付加反応を促進又は容易にするような化合物が含まれる。適切な触媒の例には、白金、若しくはクロロ白金酸、クロロ白金酸とアルコールとの錯体、白金とオレフィンとの錯体、白金とケトンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体、コロイド状白金、コロイド状白金とビニルシロキサンとの錯体等により例示される白金化合物触媒、パラジウム、若しくはテトラキス（トリフェニルホスホン）パラジウム、パラジウム黒とトリフェニルホスフィンとの混合物等により例示されるパラジウム化合物触媒、又は、ロジウム若しくはロジウム化合物触媒が含まれる。また本発明に使用するのに適するものに放射線により活性化されるヒドロシリル化触媒がある。例えば、慣用的なビニル－シロキサンポリマー及び架橋剤と共に、引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第4,530,879号（Drahnak）に開示されている（η^4－シクロオクタジエン）ジアリール白金錯体；（η^5－シクロペンタジエニル）トリアルキル白金錯体（引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第4,510,094号（Drahnak））；又は（η^5－シクロペンタジエニル）トリ（σ－脂肪族）－白金錯体及び可視光を吸収することができる増感剤（引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第4,916,169号（Boardman等））を使用することができる。白金又は白金化合物触媒が現在のところ好ましい。代わりに、米国特許第5,145,886号に開示されているようなＰｔ（II）β－ジケトネート錯体又は米国特許出願第07/626,904号及び第07/627,009号に開示されている光ヒドロシリル化触媒系が本発明において使用するのに適する。

歯科成形組成物に対して下記のような「カルステット」型触媒が最も好ましい。カルステット白金触媒は、引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第3,715,334号、同第3,775,452号及び同第3,814,730号に開示されている。一般に、カルステット触媒を生成するためには、（Ａ）ハロゲン化白金、及び（Ｂ）以下から選ばれる不飽和有機ケイ素物質の形態の錯化物（complexing material）を使用する必要がある：

（ａ）下記実験式により表される不飽和シラン：

$R_aR'_bSi_cX_z$ （Ｆ６）
（式中、Ｒは脂肪族不飽和基ではなく、且つ１価の炭化水素基から選ばれ、Ｒ’は１価の脂肪族不飽和炭化水素基から選ばれ、Ｘは加水分解性の基であり、ｃは少なくとも１の平均値を有する整数であり、ｂは２以上の平均値を有する整数であり、そして線状又は分枝状シランに対してはａとｂとｚの合計は２＋２×ｃに等しく、環状シランに対してはａとｂとｚの合計は２×ｃに等しい）；
（ｂ）下記実験式により表される不飽和線状又は分枝状シロキサン：
$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)}$ （Ｆ７）
（式中、Ｒ及びＲ’は上記定義の通りであり、ｆは２～10,000の間の平均値を有する整数であり、ｅは２以上の平均値を有する整数であり、そしてｄとｅの合計は２＋２×ｆの合計に等しい）；及び
（ｃ）下記実験式により表される不飽和環状シロキサン：
$R_dR'_eSi_fO_f$ （Ｆ８）
（式中、Ｒ及びＲ’は上記定義の通りであり、ｅは２以上の平均値を有する整数であり、ｆは３から１８の平均値を有する整数であり、そしてｄとｅの合計は２×ｆに等しい）。
カルステット触媒は、（１）上記の式（Ｆ６）、（Ｆ７）又は（Ｆ８）により定義されるような不飽和有機ケイ素物質とハロゲン化白金とを効果的に接触させて有効な無機ハロゲン濃度を有する混合物を生成させ、（２）得られた（１）の混合物を処理して有効な無機ハロゲンを除去し、次いで（３）（２）から１グラム原子の白金当たり約0.1グラム原子以下の有効な無機ハロゲンを有する白金－シロキサン錯体を回収することにより調製することができる。好ましくはこの錯体は実質的にハロゲンを含まない。ここで用いられる「有効な無機ハロゲン」なる用語は、「無機塩化物」に関するASTM表示D-1821-63の改良法により検出することができるハロゲンを意味する。この方法はアセトンの代わりに氷酢酸とアセトンとの混合物を使用する点を除き、実質的に記載されている通りである。白金－シロキサン錯体中の白金のグラム原子数を決定するために用いられる方法は原子吸光分光分析法である。例えば、Ｒ．Dockyer及びG．F．HamesによるAnalyst、第84巻、第385頁（1959）に記載されている。
式Ｆ６、Ｆ７及びＦ８中のＲに包含される基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、２－エチルヘキシル、ドデシル等のようなアルキル基；シクロヘキシル、シクロヘプチル等のようなシクロアルキル基；フェニル、ナフチル、トリル、キシリル等のようなアリール及びアルカリール基；ベンジル、トリルエチル、フェニルプロピル等のようなアラルキル基がある。式Ｆ６、Ｆ７及びＦ８中のＲ’に含まれる基としては、例えば、エチニル、２－プロピニルなどのような脂肪族不飽和基；ビニル、アリル、１０－ウンデセニル、及びシクロアルケニル基、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロオクテニル等がある。
式（Ｆ６）により包含される不飽和シランには、例えば、テトラビニルシラン、トリアリルメチルシラン、ジビニルジメチルシラン、トリビニルフェニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジビニルメチルエトキシシラン、ジビニルメチルアセトキシシラン等がある。
式（Ｆ７）の不飽和シロキサンにより包含されるものには、例えば、下記式により表されるジシロキサンが含まれる。
$R_gR'_hSiOSiR'_{h'}R_{g'}$ （Ｆ９）
（式中、Ｒ及びＲ’は上記定義の通りであり、ｈとｈ’の合計は少なくとも２の整数であり、ｇとｈの合計は3に等しく、そしてｇ’とｈ’の合計は3に等しい）。例えば、式（Ｆ９）により表されるジシロキサンとして包含されるものには、１，１－ジビニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、１，１，３－トリビニルトリエチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラビニルジメチルジシロキサン、１，３－ジビニル－１，３－ジメチル－１，３－ジフェニルジシロキサン等がある。
また式（Ｆ８）により表される不飽和シロキサンに包含されるものにはシクロポリシロキ

サンがある。例えば、１，３，５－トリビニル－１，３，５－トリメチルシクロトリシロキサン、１，３，５，７－テトラアリル－１，３，５，７－テトラフェニルシクロテトラシロキサン、１，３－ジビニルオクタメチルシクロペンタシロキサン等がある。
好ましくは白金と式（Ｆ７）及び（Ｆ８）により表されるオルガノシロキサンとの上記白金－シロキサン錯体は、前述のようにハロゲン化白金と次式により表される構造単位を少なくとも１個有する式（Ｆ７）又は（Ｆ８）により表される不飽和の線状、分枝状又は環状シロキサンを使用して本発明に従って調製される：



(F10)

（式中、上記構造単位の満たされていない原子価（Ｓｉ＝）は、Ｒ、Ｒ’及び酸素により満たされ、そしてＲ及びＲ’は上記定義の通りである）。最も好ましくはＲ’はビニル基である。
本発明の実施の際に使用することができるハロゲン化白金は、例えば、$H_2PtCl_6・nH_2O$、及び$NaHPtCl_6・nH_2O$, $KHPtCl_6・nH_2O$, $Na_2PtCl_6・nH_2O$, $K_2PtCl_6・nH_2O$のような金属塩である。更に、$PtCl_4・nH_2O$、及び$PtCl_2$, $Na_2PtCl_6・nH_2O$, $H_2PtCl_4・nH_2O$, $NaHPtCl_4・nH_2O$, $KHPtCl_4・nH_2O$, K_2PtBr_4のような白金型ハロゲン化物、並びに米国特許第3,159,601号及び同第3,159,662号に教示されているような脂肪族炭化水素とのハロゲン化白金錯体、例えば［$(CH_2=CH_2)・PtCl_2$］, $(PtCl_2・C_3H_6)_2$などを使用してもよい。使用することができる他のハロゲン化白金は米国特許第3,220,972号（Lamoreaux）に記載されており、例えばクロロ白金酸６水和物とオクチルアルコールとの反応生成物のようなものなどがある。
白金錯体成分の量は、合理的な時間内にシリコーン組成物の架橋度が所望の程度になるのに十分な量であるべきである。一つには、ポリマー成分の許容可能な分子量の範囲が広いために、組成物中の官能基に対する白金原子の比によってこの量が表されることが最善であると現在のところ考えられる。現在のところ好ましい官能基に対する白金原子の比（Ｐｔ：Ｖ）は１：２から１：2000の間である。より好ましくはＰｔ：Ｖ比１：10から１：1000の間である。最も好ましくはＰｔ：Ｖ比は１：30から１：500の間である。好ましくは、触媒は、組成物全体の1,000,000重量部当たり約５から約1000重量部の量で存在し、より好ましくは組成物全体の1,000,000当たり約20から500重量部の量で存在する。
「硬化指示性染料」は、ヒドロシリル化反応の程度（例えば、架橋反応の程度）の視覚的な指標を提供するために硬化性組成物中に加えられる。硬化指示性染料は、ケイ素に水素が結合した化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで変色を示すものであって、硬化性組成物中においてその硬化反応が起こる前に第１の色を有し、そして硬化反応が起こった後に第２の色を有することを特徴とする。ここで「色」なる用語は可視蛍光を含む。第１の色と第２の色とは異なり、肉眼によって、又は分光光度計、比色計若しくは蛍光計のような適切な装置によって容易に識別できる。好ましくは、色の違いは、組成物の第２の色を、組成物の第１の色（すなわち、色の食い違いが分かる）又はより好ましくは組成物の第２の色（すなわち、色の一致が分かる）のいずれかに酷似した対照色標準（例えば、印刷されたカード、印刷されたラベル、又は着色プラスチック歯科印象トレーのような着色プラスチック製品）と比較することにより肉眼によって容易に識別できる。同様に、組成物の第２の色を、第１組成物の第２の色と酷似した他の組成物と比較してよい。例えば、一般的に使用される歯科印象技術は、「パテ」材料及び別々の「塗料（wash）」材料を含む「二相」系を伴う。本発明において、硬化指示性染料をこれらの材料の一方又は双方に加えることを選択することができる。例えば、これらの材料の一方（例えば、塗料）は硬化指示性染料を含みことができ、そして硬化によって他の材料の変化しない色と一致することができる。代わりに、パテ及び塗料は、それぞれ異なる硬化指示性染料を含むことができ（従って、異なる初期着色を有する）、そして硬化によって変色し互いに「一致する」ことができる。対照色標準を必要とせずに観測者により変色が容易に「判別」できるように変色が顕著であることがより好ましい。
染料の第１の色（例えば、硬化反応が起こる前）は、典型的にはかなり濃く、そして視覚

により識別できる彩度を実質的に占める。染料の第２の色（すなわち、硬化反応が起こった後）は色が異なっていても又は全く無色（すなわち、硬化指示性染料は無色の状態に「脱色」し、そして染料を含まない組成物の本来の色が観測される）であってもよい。本発明に使用するのに適する硬化指示性染料は、硬化反応の結果として視覚的に無色の状態から着色染料に変化してよいことも予測される。例えば、強い近赤外吸収を示す無色染料は、可視光を吸収する染料などに変化してよい。蛍光色又は強度の変化は他の選択肢である。

本発明の変色は、ヒドロシリル化反応の程度と関連させることができる（例えば、硬化性組成物の硬化の程度と関連させることができる）。変色の速度は、使用される個々の硬化指示性染料、使用される硬化指示性染料の量（組成物の他の活性成分に対する）及び／又は他の指示薬補助剤が組成物中に存在しているかどうかに依存して調節することができる。同様に、架橋反応に関係のある変色が起こる時間を調節することができる。以下で示すように、このことによって、硬化反応における実際上いかなる点においても再現できる変色を示す組成物を提供することができる。

二液型硬化性組成物は、典型的には、一つに混合されるまでの比較的長期間にわたって「保存安定」（すなわち、貯蔵安定）であるように配合される。このことは、例えば、触媒と架橋剤成分とを別々に分けることにより成すことができる。硬化反応は二液を混合することにより開始する。これは手作業で（すなわち、手作業で混合すること又は１つの均質なペーストが形成するまで２つのペーストを混練すること）又は定速ミキサー又は他の機械的ミキサーを使用することにより成される。

二液型材料の作業時間は、硬化反応の開始、例えば前記ビニル含有オルガノポリシロキサン、前記オルガノヒドロポリシロキサン及び白金触媒が混合されたときから、その系に対して更なる物理的作業が行えなくなる点まで硬化反応が進行したとき、例えば意図する目的のために再成形できなくなる点まで硬化反応が進行したときまでの間の時間を意味する。反応が後者の点まで進行したとき、その材料はそのゲル化点に達したといわれる。作業時間は好ましくは組成物をうまく調節して混合し、そしてその望ましい形態で適用するのに十分な時間を与えるものであって、硬化時間が不適当に遅くなるほど長時間ではない。歯科印象組成物に対して使用条件下での作業時間は好ましくは３０秒間以上であり、より好ましくは１分間以上であり、そして最も好ましくは２分間以上である。長い作業時間も許容可能である。作業時間の終わりの指標は、材料のゲル化点の始まりと同時に又は直前に変色のタイミングを調節することにより達成される。この指標は使用者にゲル化の始まり及び作業時間の終わりを視覚的に警告する機能をはたすために非常に有用である。所望であれば、この変色をゲル化点の直前に起こるように調節してより長い警告時間を使用者に提供し、使用者が処置又は作業を終えるように急がせることができる。

印象材料の硬化時間は、シリコーン印象材料の永久的な変形を生じさせることなく複製すべき表面からシリコーン印象材料の取り出しが可能となるような十分な硬化が起こる時間を意味する。コーティングの硬化時間は、コーティングを物理的に損傷せずに意図する目的のためにコーティングを更に加工又は使用できる程度に十分な硬化が起こる時間を意味する。印象材料に対し、硬化時間は、所望の温度（例えば、使用時にかかるであろう温度と同様な温度）に保たれた発振レオメータで反応している組成物のトルクを測定することによりおよそ知ることができる。材料が硬化するにしたがってトルクが増加する。トルクが最大値に達したとき、その材料は完全に硬化したといわれる。歯科印象組成物の実際的な使用にとって、及び本発明の目的にとって、トルクが最大値の90%に達する時間を硬化時間と定義する（この時間を「Ｔ９０」とも呼ぶ）。一般に、長い硬化時間よりも短い硬化時間が好ましい。歯科印象組成物に対し、硬化時間は好ましくは10分間以内である。より好ましくは硬化時間は５分間に作業時間を足した合計よりも短い。最も好ましくは硬化時間は所望の作業時間よりも僅かに長い。硬化時間の到達を表す指標は、材料の硬化時間と一致するように又は材料の硬化時間の直後にくるように変色のタイミングを調節することにより達成される。この視覚的な指標は、使用者に硬化の達成度を知らせ、そして材料が完全に硬化する前のその材料の望ましくなく且つ不注意な取り出し又は歪みを防ぐ。所

望であれば、この変色が硬化時間後すぐに起こるように調節し、それによって安全限界を提供することができる。
歯科印象材料に対して、歯質組織の注型品は往々にして液状プラスター、ワックス又は他の硬化性物質（例えば、硬化性液状エポキシ材料）を所定の印象に注入することにより作製される。残念ながら、注型材料が印象と接触している時間の間に印象材料がガスを発生し、そしてそれ自体が硬化すると、注型品の表面は損なわれる場合がある。発生したガスは注型材料の表面に気泡を形成し、複製される表面から注型材料を押しのけて注型品中に永久的欠陥を形成する。この問題を避けるために、印象材料が完全に硬化したとみなされた後にしばらく経過するまで注型材料の注入を遅らせることが一般的である。このことによって、注型材料が印象に注入される前に印象材料を完全に脱気することができる。この望ましい「注入時間（pour time）」の到達を表す指標は、有害なガス発生の終了と一致するように又は終了の直後にくるように変色のタイミングを調節することにより達成される。この視覚的な指標は、印象が確実に注入されたときを使用者に知らせる役割を果たし、そして印象材料からのガスの発生が終了する前に注型材料の望ましくない且つ不注意な注入を防ぐために非常に有用である。
硬化性組成物の全硬化反応を監視することに加え、硬化指示性染料は不完全な硬化が起こった硬化性組成物の僅かな局所的領域を示すために使用することもできる。歯科印象の製造において繰り返し発生する問題は、印象材料の硬化を遅らせる又は妨げうる印象材料の局所的な「汚染」を含む。これは例えば「汚染物」が複製される表面から印象材料に移ったときに起こる。これは、歯科医又は助手が汚染された手で印象が適用される歯の表面に触れ、そして汚染物が印象材料に接触したときに起こりうる。汚染物の一般的な原因は医療提供者により着用されるゴム手袋である。多くのゴム手袋で見出される汚染物はシリコーン印象材料の硬化を遅延させるか又は阻害する。汚染物の他の一般的な原因にはアクリレート系及びメタクリレート系歯科複合材料又は接着剤が含まれる。残念ながら、汚染物の歯の表面への移動は常に歯科医により容易に発見されるものではない。同様に、このような汚染物により生じる局所的な欠陥は慣用的な印象材料から製造された印象を見ることにより容易に発見されるものではない。しかしながら、この局所的な遅延が重要な領域で起こった場合には、その印象は廃棄される（すなわち印象された歯が正確に表されず、それによって欠陥のある器具（例えば、歯冠）が製造されるため）。本発明の硬化指示性染料を使用することによって、医療提供者は汚染された印象材料の領域を即座に知ることができる。このことは、印象材料を口腔から取り出した後に印象材料の表面を観測することにより視覚的に達成できる。変色しない（又は約３０秒間以内に完全に変色しない）領域がある場合には、印象は不良であり、そして印象は取り直される必要がある。このことによって、適切にはまらない歯冠又は器具を製造する費用をかけずにすむ。更に、それにより歯科医は彼又は彼女の技術によって繰り返しおこる問題を発見し、そして相応に対処することができる。特に、印象のある領域は、最適条件下においても、他の領域よりも後になって変色する場合がある。例えば、歯の表面は周囲の歯肉組織よりも幾分冷たい。このことは、歯に隣接する印象材料が歯肉に隣接する印象材料よりもゆっくり硬化する原因となる。この時間の遅れは一般に非常に短い。コーティング組成物に対し、コーティング過程を監視（オンライン又はオフライン）するために硬化指示性染料を使用することができる。硬化の程度、硬化の均一性、又は全体的なコーティングの質は、組成物の色を観測することにより効果的に監視できる。好ましくは、より完全な検査が可能となるように及び／又は意図する用途のために目立たないように脱色反応が用いられる。例えば、コーティングの１箇所以上の領域が適切に硬化していない場合には（例えば熱又は可視光若しくは紫外線に暴露した後）、硬化指示性染料の色は変化せずに残る。更に、不完全なコーティングも同様に発見できる。
前述のように、硬化指示性染料は、硬化性組成物の硬化度の視覚的な指標を提供する。染料の変色は、測定器（例えば、分光光度計、蛍光計又は比色計）のような適切な装置を使用して又は肉眼により観測することができる。硬化性組成物の最終用途に依存して、他の検知装置が好ましい場合がある。例えば、歯科印象材料に対して変色の観測は一般的に肉

眼（又は場合に応じて矯正用アイウェア（eyewear））によりなされると考えられる。コーティング組成物（例えば、剥離ライナーとして使用されるフィルム状のコーティング）に対し、オフライン又はオンライン装置を効果的に使用し、コーティングの変色を監視し、それによってコーティングの硬化を監視することができると考えられる。

所定の組成物中の染料により示される変色の量は、検知装置により正確に測定又は認識される変化の量であればよい。分光分析器のような装置はかなり僅かな変色を繰返し検知することができることが理解される。対照的に、人間の眼は２つの色が直接比較される場合（例えば、対照標準色を使用して並べて比較される場合）には非常に僅かな色差を識別することができるが、照明が変わる場合には、僅かな変色に気づかないか又は「記憶」できない。歯科印象材料に対する変色の量は好ましくは、人間の眼により２つの色を並べて比較する場合に色差を識別するのに十分なものである。色差が容易に識別できること、すなわち、色差が短い観測時間の直後に識別されることが好ましい。色差が対照と並べて比較されることなく観測されることが最も好ましい。すなわち、観測者は組成物の第２の色と「記憶された」第１の色との間の違いを検知又は識別することができる。

所望であれば、変色の識別は、簡易に配置される対照第１又は第２色標準を提供することにより容易になる。観測者は組成物の色を対照第１又は第２色標準と比較することができる。このことによって、観測者は変色を容易に検知することができる。対照標準が組成物の第１の色と一致する場合には、観測者は対照第１色標準から組成物の色が僅かに変化したことを検知することができる。色差のこの最初の観測を所定の指示点として使用することができる。対照標準が組成物の第２の色と一致する場合には、観測者は対照標準と硬化性組成物の間の色の対比（すなわち、色の不一致）を最初に示される。組成物が硬化するにしたがって、この差はしだいに小さくなり、そして好ましくは結局消失する。２つの色が結局のところ一致したときに、染料はその第２の色に達し、そして指示点が得られる。対照標準は例えば独立した着色「チップ（chip）」又は印刷されたカードとして提供されてよい。このチップ又はカードは、並べて比較するために硬化性組成物を背景に固定されてよい。代わりに、歯科印象材料を使用する場合に簡便さのために、参照標準は印象トレイに直接適用されてもよい（例えば、塗料若しくはラベルとして、又は成形された印象トレイの固有色として）。

所望であれば、硬化性組成物が追加の硬化指示性染料を含んでもよい（すなわち、この組成物は２種以上の異なる硬化指示性染料を含んでよい）。追加の硬化指示性染料は、追加の指示点を提供するため又は指示点を強調するために使用されてよい。例えば、第２硬化指示性染料及び第１硬化指示性染料は硬化性組成物に第１の色を提供する（すなわち、硬化が起こる前）。第１硬化指示性染料は、硬化反応におけるある点（例えば、作業時間の限度）を監視するように調製することができ、そして第２硬化指示性染料は硬化反応における他の点（例えば、硬化時間）を監視するように調製することができる。組成物がゲル化点に達したとき（すなわち、作業時間の限度）第１硬化指示性染料は、変色又は脱色する。このことは、組成物の変色として観測される（組成物は第２硬化指示性染料の色及び第１硬化指示性染料に由来する残存色を呈する）。反応が進行するにしたがって硬化時間が近づき、第２硬化指示性染料が変色し、組成物が第３の色または最終的な色を呈する。

更に、所望であれば、硬化性組成物は追加の非硬化指示性染料又は顔料を含んでもよい。非硬化指示性染料又は顔料は、組成物の色をその固有色から変化させるものであって、硬化指示性染料の第１の色と組み合わされ、第１硬化指示性染料の色及び組成物の本来の色の双方とも異なる色を第１組成物に提供する。例えば、青色染料と黄色染料は緑色を提供することが良く知られている。青色染料が硬化指示性染料であり且つ黄色染料が非硬化指示性染料である場合には、組成物は最初に緑色を有し、そして関心のある点において黄色に変化する。所望の変色及び所望の初期着色又は最終着色に依存して他の色の組合せを使用することができる。

硬化指示性染料は、ヒドロシリル化反応の程度の視覚的な指標を提供するのに十分な量で存在すべきである。必要とされる硬化指示性染料の量は、組成物の固有色及び所望の変色量を含む多数の因子に依存するであろう（例えば、検知器が感度が良い場合にはあまり変

色しないことが必要とされ、変色が不十分に見える場合にはより変色することが必要とされる）。更に、必要とされる染料の量は、染料の着色力にも依存する。硬化指示性染料は組成物を有効に着色しそして必要な変色を提供するのに十分な着色力を有するべきである。着色力の一般的な尺度は染料の「吸光係数」である。一般に、着色に対する１分子当たりの寄与が大きいために、吸光係数の高い染料が好ましい。吸光係数の低い染料は好ましくないが、それにもかかわらず通常は幾分高濃度で使用される。本発明に使用するのに好ましい硬化指示性染料は、可視スペクトルにおいて少なくとも1,000$M^{-1}\times cm^{-1}$のモル吸光係数、より好ましくは少なくとも10,000$M^{-1}\times cm^{-1}$のモル吸光係数、そして最も好ましくは少なくとも30,000$M^{-1}\times cm^{-1}$のモル吸光係数を有する。歯科印象材料における使用に対して、染料の量は好ましくは、組成物の着色に対する染料の寄与が肉眼により容易に識別できるような十分な量であるべきである。好ましい印象材料は、0.0001～0.1重量％の硬化指示性染料を含み（硬化性組成物の合計重量に基づき、染料が32,000$M^{-1}\times cm^{-1}$のモル吸光係数を有するとして標準化した場合）、より好ましくは0.0003～0.03重量％の硬化指示性染料を含み、そして最も好ましくは0.001～0.015重量％の硬化指示性染料を含む。染料化学の当業者は、低いモル吸光係数を有する染料に対し、高いモル吸光係数を有する硬化指示性染料と同じ色強度を達成するためにはそれに相応してより多量の硬化指示性染料が必要であることを理解するであろう。好ましいコーティング組成物は0.0002～0.2重量％の硬化指示性染料を含み（コーティングの色が観測されるときに存在しない揮発性溶剤の重量を含めずにコーティング組成物の合計重量に基づき、染料が32,000$M^{-1}\times cm^{-1}$のモル吸光係数を有するとして標準化した場合）、より好ましくは0.0006～0.06重量％の硬化指示性染料を含み、そして最も好ましくは0.002～0.03重量％の硬化指示性染料を含む。硬化指示性染料の最大有効量は、可視光（又は、場合に応じて近赤外線）がコーティングの全深さ（full depth）を透過し、コーティングの全有効深さ（entire working depth）からの測定可能な信号が存在するように最大信号を提供できるようにするのに十分な量である。有効量よりも量が多いと、コーティングの上部において可視光の全てが吸収され、その厚さ又は硬化の程度を示す下方部分からの有用な信号が与えられなくなる傾向がある。色が硬化によって脱色する場合、より深い部分を観測できるようになる。コーティング重量が最初に測定された信号又は最後の信号に正比例することが望ましい場合には、最大有効量より少ない量は非常に満足のいくものであるか又はかなり好ましい。

好ましい硬化指示性染料は指示時間（例えば、作業時間、硬化時間等）に達した時に急速に変色する。変色の開始と変色の完了との間の時間は「遷移時間」と呼ばれる。歯科印象材料に対して「典型的な」作業時間は数分間（例えば、0.5～２分間）である。この時間の枠に基づいて、作業時間を監視するために使用される好ましい硬化指示性染料は１分間以内、より好ましくは30秒間以内に変色する。同様に、典型的な歯科印象材料は３～７分間の硬化時間を有する。この時間の枠に依存して、硬化時間を監視するために使用される好ましい硬化指示性染料は３分間以内、より好ましくは２分間以内、最も好ましくは１分間以内に変色する。長い指示時間が監視される場合には、長い遷移時間（すなわち、硬化指示性染料が色の変化を示す時間）が許容される。コーティング組成物に対し、好ましい硬化指示性染料は急速に変色し、そしてコーティングされた物品の巻取りの前に完全な変色を示すことが最も好ましい。この態様において、コーティングされた物品の検査は「オンライン」で行われてよい。

上記必要条件に加え、硬化指示性染料（液体又は固体であってよい）は、着色される組成物中に可溶性又は分散性であるものでなくてはならず、またそうあることが好ましい。ここで用いる「可溶性」の硬化指示性染料は、所望の使用条件下で初期又は未硬化組成物（組成物中に存在する任意の可溶化剤、例えば補助溶剤又は界面活性剤を含む）と混合された場合に、溶解して均一な着色混合物を形成する硬化指示性染料である。このような使用条件には、温度（例えば、組成物の使用及び硬化時に遭遇する温度範囲）、時間（例えば、組成物が未硬化状態にある時間）、及び濃度（例えば、組成物中の硬化指示性染料の濃度）を含む。ここで用いる「分散性」の硬化指示性染料は、所望の使用条件下で組成物（組成物中に存在する任意の可溶化剤、例えば補助溶剤又は界面活性剤を含む）と混合され

た場合に、微視的に均一な着色混合物を形成する硬化指示性染料である。この染料は組成物中に懸濁した非常に小さな粒子の形態であってもよい、すなわち、一方の相が大量の物質中に分散した微細粒子（往々にしてコロイドの大きさにある）からなり、そしてこの粒子が分散相又は不連続相であり、且つ大量の物質が連続相又は分散媒である二相系を形成する。染料粒子は、染料が混合物を着色し、そして組成物と相互作用して所望とする変色をすることができるほど十分に小さくなくてはならない。硬化指示目的のために提案される「不溶性」又は「非分散性」の染料は、所望の使用条件下で組成物（組成物中に存在する任意の補助溶剤を含む）と混合された場合に微視的に不均一な混合物を形成する潜在的硬化指示性染料（potentially-cure-indicatig dye）である。ここで用いる微視的に不均一な混合物は、相分離した液体／液体系（例えば、油と水）；液体中に顆粒状又は粉末状固体相を含む二相系；及び液体中に大きな粒子のサスペンションを含む二相系であって、前記大きな粒子が組成物を着色しないか、又は組成物と相互作用して所望とする変色をする二相系が含まれる。

前述のように、硬化指示性染料を含む組成物は場合に応じて１種以上の適切な補助溶剤を含んでもよい。補助溶剤は、硬化指示性染料及び／又は他の補助剤の組成物中への溶解又は懸濁を促進させるため、又は組成物の粘性又は流動性を調整するために使用することができる。シリコーン組成物と共に使用するのに適する補助溶剤には、キシレン及びトルエンのような芳香族炭化水素、ヘキサン及びミネラルスピリットのような脂肪族炭化水素、並びにクロロベンゼン及びトリクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素が含まれる。溶剤が可視光を透過することが望ましい。この組成物は好ましくは約70重量％以下の補助溶剤、より好ましくは40重量％以下の補助溶剤、そして最も好ましくは約10重量％以下の補助溶剤を含む。

好ましい硬化指示性染料は、補助溶剤が存在しなくても硬化性組成物に可溶性又は分散性であり、より好ましくは可溶性である。染料の可溶性又は分散性は、必要であるか又は望ましい場合に、幾つかの手段により調節することができる。例えば、その他の不溶性又は非分散性染料は、組成物中で必要な又は望ましい溶解性又は分散性を有する他の化合物に束縛されてもよい。好ましくは、束縛（tethered）された染料分子は双方の化合物の特性（すなわち、染料の硬化指示特性及びもう一方の化合物の溶解性）を有する。この結合又は束縛は、共有結合的であってもイオン結合的であってもよい。例えば、イオン結合的束縛が用いられる場合には、その他の不溶性カチオン又はアニオン染料はそれぞれ適切な可溶性アニオン又はカチオンに会合する。束縛イオン（tethering ion）はそれ自体で硬化性ポリマーに結合することができる。代わりに、その他の不溶性中性染料は共有結合的に他の成分に結合し、組成物に可溶性又は分散性の大きな分子を生成する。典型的には、このことは、不溶性染料を組成物の分子に結合させること、例えば染料を硬化性シリコーンポリマーに結合させることにより達成される。当然のことながら、可溶性染料を組成物の分子に結合させてもよい。このことは、染料が硬化した組成物から「浸出」又は「ブルーム」しないことが重要である状況（例えば、毒性又は環境上の問題が懸念される状況）で望ましい。

適切な硬化指示性染料は硬化性組成物（組成物中に存在する任意の可溶化剤、例えば補助溶剤又は界面活性剤を含む）を効果的に着色するのに十分な濃度で硬化性組成物中に可溶性又は分散性であり、より好ましくは可溶性である。好ましくは、硬化指示性染料は補助溶剤を必要とすることなく組成物を効果的に着色するのに十分な濃度で組成物中に可溶性又は分散性である。より好ましくは、硬化指示性染料は、組成物の着色に対する染料の寄与が肉眼により（又はコーティング組成物に対しては適切な検知装置を使用することにより）容易に観測できるような十分な濃度で可溶性又は分散性である。

前述のように、本発明に使用するのに適する硬化指示性染料は、多価のケイ素に水素が結合した化合物、多価エチレン性化合物、及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで、これらの化合物が望ましい使用条件（すなわち、時間、温度、組成物中での濃度等）下で反応した場合に変色を示す。個々の染料が本発明において潜在的に適切であるかどうか（すなわち、まだ溶解性及び分散性を考慮していない）を試験する簡便且つ有効な方法は、

染料を次のモデル化合物（model compound）と混合すること、次いで染料が変色を示すかどうかを観測することを伴う。このモデル系は「硬化」反応しないために、このモデル系は硬化性組成物中の条件とは実質的に異なる。更に、そして特に、溶剤系は硬化性組成物のポリマー成分の代わりに使用される。染料は、以下の試験方法（以下、「ペンタメチルジシロキサン試験」と呼ぶ）に従って評価される。最初に500μｇ（マイクログラム）の染料を６μｌ透明ガラスねじ蓋式バイアルに移し入れる。次いで500μｌ（マイクロリットル）のジクロロメタンを前記バイアルにピペットで移し入れ、続いて100μｌのペンタメチルジシロキサンを前記バイアルにピペットで移し入れる。染料、ジクロロメタン及びペンタジメチルシロキサンを均一になるまで混合する。この溶液に、有効量の「ヒドロシリル化触媒溶液」を加える。この試験に使用するのに適切なヒドロシリル化触媒溶液及びこのような触媒溶液の適切な有効量は以下の触媒溶液を含む：（Ａ）ジクロロメタン中に溶けた25重量％の市販入手可能な触媒（PC075、United Chemical Technology, Inc., Bristol, PAから入手可能）を含む触媒溶液25μｌ；（Ｂ）市販入手可能な触媒溶液（PC072、United Chemical Technology, Inc., Bristol, PAから入手可能）10μｌ；又は（Ｃ）トルエン中に溶けたカルステット型触媒の溶液10μｌ、ここで前記触媒はPt^0と1.5当量（白金１グラム原子当たり1.5ｇモル）のジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体を含み、そして前記溶液は約２～３重量％の白金を含む。United Chemical Technologyの触媒溶液は、引用によりその開示をここに含めることにするSilicon Compounds Register and Review-Silicones & Silicon-Containing Polymers、第５版、Roy Anderson, G. L. Larson及びCraig Smithにより編集、Huls America Inc., Piscataway, NJの第268頁に更に記載されている。トルエン中に溶けたカルステット型触媒溶液は、引用によりその開示をここに含めることにするJohn Wiliam Warhurstによる博士論文「Aspects of Some Divinylsiloxane Complexes of Platinumm and Rhodium」、University of Sussex（1990年３月）の実験例１ｂ及び第13頁に更に記載されている。バイアルの蓋を締め、室温（25℃）で約５秒間攪拌し、そして溶液は変色（例えば、脱色）する。これらの条件下で24時間以内、好ましくは約10分間以内に著しく変色を示す染料が本発明に使用するのに適する候補である（ただしそれらが前述のような組成物中で所望の溶解性及び分散性を有することを必要とする）。前記試験が正確に行われたこと（例えば、選ばれた触媒溶液が活性であること）を確認するために、これらの条件下で脱色する染料を使用して前記試験を繰り返してよい。例えば、表１ａの染料＃２は、これらの条件下で約10分間以内に脱色するものであって、本発明においてに使用するのに適する染料である。染料が500μｌのジクロロメタン中に可溶でない場合には、追加のジクロロメタン（すなわち、染料を溶解するのに十分な量）を使用するか、又はその染料を溶解することができ、且つ上記の染料＃２の脱色を妨げないことが確認されている異なる溶剤を使用してよい。

ここの硬化指示性染料により示される変色の量は、上記試験と共に可視光分光分析器を使用して測定される。500mgの染料、500mlのジクロロメタン及び100μｌのペンタメチルジシロキサンを含む小容積の経路長さの短いキュベットを分光分析計内に設置し、次いで可視光、近紫外線及び近赤外線に対する吸収度を測定する。前記経路長さ（path length）（又は必要であれば染料の量）はλ_{max}で4.0以下の吸収度を与えるように選ばれる。吸光度は、前述の触媒溶液を10又は25μｌ含み、且つ前述のように約10分間を要して「脱色」した同様な溶液のものと比較される。本発明に使用するのに好ましい硬化指示性染料は、この方法で試験した場合（λ_{max}で測定した場合）に吸光度が10分の１に減少する（すなわち、吸光度が90％減少する）。より好ましくは、本発明に使用するのに好ましい硬化指示性染料は、この方法で試験した場合に吸光度が100分の１に減少する（すなわち、吸光度が99％減少する）。最も好ましくは、硬化指示性染料は、この方法で試験した場合に約50分間以内に吸光度が10分の１から100分の１に減少する。

硬化指示性染料により指示されるおおよそのタイミングを決める簡単且つ有効な方法は、染料を以下のモデルの硬化性組成物と混合すること、次いで発振レオメータのような実験室用試験により決定されるようなモデルの硬化性組成物の硬化する時に又はその近くで染料が変色を示すかどうかを観測することを伴う。モデルの硬化性組成物は、触媒作用をは

たすように選ばれた化合物、ＳｉＨ化合物、及びポリマー化合物を含む。染料は以下の試験方法に従って評価される。最初に、約500μｇの染料を６ｍｌ透明ガラスねじ蓋式バイアルに移し入れる。調製例２から得た原料組成物１ｍｌをピペットで前記バイアルに移し入れ、溶液をスパチュラで３分間を要して混合し、次いでこの混合物について樹脂の着色及び染料の通常の溶解性を調べる。必要であれば、溶解しにくい染料の溶解性を高めるために１～２滴（約0.015～0.03ｇ）のジクロロメタンを加えてよい。調製例２から得た原料組成物Ｃ２の１ｍｌを前記バイアルに移し入れ、そして小さな棒を用いて混合する。この組成物を白色背景を対照として置き、そしてゲル化（粘度の増加及びバイアルを逆さにしたときの最低流れ（minimal flow）により確認される）が起こる時間及び変色する時間を視覚的に且つ手で調べる。ゲル化時間の２倍の時間内に変色（例えば、脱色）を示す染料は本発明において使用するのに適する候補であると考えられる。この手順は、意図する用途のために変色の時間を調節するために種々の種類及び量の成分で繰返してよい。

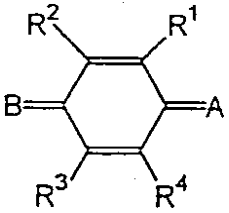
理論に束縛されるわけではないが、現在のところ適切な硬化指示性染料には、前述の化合物を所望の使用条件（すなわち、時間、温度、組成物中での濃度等を考慮）のもとで反応させる場合に、ケイ素に水素が結合した化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで還元される（例えば、触媒的に水素化される）染料が含まれると考えられる。これらの反応は、詳細に研究することは非常に困難である。現在のところ硬化指示性染料の還元は染料の発色団に影響を及ぼし、共役を阻害し、そしてそれによって目に見えるその色を変化させる考えられる。例えば、発明者は、水素の供給源として作用するケイ素に水素が結合した化合物及び貴金属ヒドロシリル化触媒の存在のもとで２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジメチルアミノ）フェニル］アミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オンが２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジメチルアミノ）フェニル］アミノ］－２，５－フェノールに還元されることを知った。

硬化指示可能な染料について、オルガノヒドロポリシロキサン架橋剤を必要とする異なる反応経路の競合があると考えられる。第１の経路において、架橋剤のＳｉＨ基はＰｔ触媒により触媒されてオルガノシロキサンの不飽和基と反応し、ヒドロシリル化を果たす。第２の経路において、架橋剤のＳｉＨ基は、これもまたＰｔ触媒により触媒されて他のＳｉＨ基と反応し、水素ガスを発生する。一般に、第１の経路は３種の成分（例えば、ビニルポリマー、オルガノヒドロポリシロキサン架橋剤、及びＰｔ触媒）が最初に混合される場合に支配的である。反応が進行するにしたがって、概してより多量のＳｉＨ基に対して不飽和基の濃度は急激に減少し、そして反応経路は水素ガスの発生に有利になり始める。Ｐｔ触媒の存在のもとで水素ガスは、本発明の硬化指示性染料のいくらか（ことによると全て）を還元（触媒的に水素化）し、その結果、染料の色を変化させると考えられる。還元される染料の性質は変色のタイミングに強い影響力を有する（すなわち、ヒドロシリル化硬化反応のタイミングに関係する）と考えられる。非常に容易に還元（例えば、サイクリックボルタンメトリーにより示される）される染料は、一般に、容易に還元されない染料よりも速く反応及び変色する。ＳｉＨ基と不飽和基の比、及び／又は補助剤の存在のような他の因子はヒドロシリル化と水素の生成との相対速度に影響を及ぼす。この方法では変色は硬化反応における望ましい点と一致するように調節することができる。

本発明において使用するのに適する染料は、それらの還元性発色団により幾つかの一般的な種類に分類することができる。これらの種類の代表的なものには、インドアニリン染料、インドフェノール染料、キノンモノイミン染料、キノンジイミン染料、シアニン染料、メロシアニン染料（典型的なシアニン染料と典型的なオキサノール染料との混成物）、シクロヘキサジエノン染料、イミノシクロヘキサジエノン染料、イミダゾリリジンシクロヘキサジエノン染料、ジヒドロナフタレノン染料、イミノジヒドロナフタレノン染料、イミダゾリリジンジヒドロナフタレノン染料、シクロヘキサジエンイミン染料、次のスルホン染料：アリール置換ビストリフルオロメチルスルホニルヘキサトリエニル染料、アリール置換ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ブタジエニル染料、アリール置換ビス（フルオロスルホニル）ヘキサトリエニル染料、及びアリール置換ビス（フルオロスルホニル）ブタジエニル染料、オキサゾロン染料、並びにカチオン染料、アニオン（例えば、オキサ

ノール）染料及びベタイン染料を含むイオン染料が含まれる。「カチオン染料」はカチオン発色団を有するイオン染料を意味する。「アニオン染料」はアニオン発色団を有するイオン染料を意味する。前述のペンタメチルジシロキサン試験に合格しない中性アゾ染料及びアントラキノン染料は本発明においての使用に適するとは現在のところ考えられないこの範囲で理解されるように、置換は許容されるだけでなく、往々にして推奨される。この書類を通じて使用される特定の用語の説明及び詳説を簡単にするために、「基」及び「部分」なる用語は、置換可能な又は置換されていてもよい化学種（「基」）と置換可能でない又は置換されてない化学種とを区別するために使用する。従って、「基」なる用語が化学置換基（chemical substituent）を説明するために使用される場合には、説明される化学物質は基本的な基を含み、そしてそのような基は慣用的な置換基を含む。化合物又は置換基を説明するために「部分」なる用語が使用される場合には、未置換化学物質のみが含まれることを意味する。例えば、「アルキル基」なる熟語は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert－ブチル、シクロヘキシル、アダマンチル、オクタデシル等のような単なる開鎖状、分枝状及び環状炭化水素アルキル基を意味だけでなく、当業者に公知の追加の置換基（例えば、ケイ素置換されたもの、酸素置換されたもの等）を有するアルキル基を包含するために使用する。一方、「アルキル部分」なる熟語は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert－ブチル、シクロヘキシル、アダマンチル、オクタデシル等のような単なる開鎖状、分枝状及び環状炭化水素アルキル置換基のみを包含するためのものである。ここで用いる「ヒドロカルビル含有基」なる用語は、開鎖状、分枝状及び環状ヒドロカルビル置換基だけでなく、当業者に公知の追加の置換基を有し、及び／又は炭素以外のヘテロ原子（例えば、硫黄、酸素、窒素及びケイ素）により基礎をなす化合物に結合されているヒドロカルビル置換基（例えば、ケイ素置換されたもの、酸素置換されたもの等）も包含することを意図している。

特に適切な染料の一種は次の一般式（Ｆ11）により表される：



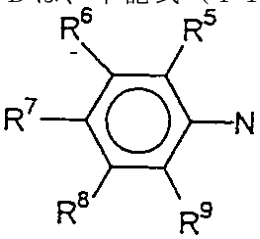
（式中：

各R^1，R^2，R^3及びR^4基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^1，R^2，R^3及びR^4基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ及びカルボキサミド（－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{1}Ｒ^2）からなる群より選ばれ、そしてR^1とR^2又はR^3とR^4は連結して飽和又は不飽和環を形成していてもよく、例えばR^3とR^4は、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分により連結されていても、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分であってもよく；より好ましくは、各R^1，R^2，R^3、及びR^4基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれ、そしてR^1とR^2又はR^3とR^4基は連結して飽和又は不飽和５～８員環を形成していてもよく、例えばR^3とR^4は－C_4H_4－又は－C_3H_3N－部分により連結されていてもよく；最も好ましくは、各R^1，R^2，R^3及びR^4基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、tert－ブチル、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert－ブトキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、塩素、及び臭素からなる群より選ばれ、そしてR^3及びR^4は－C_4H_4－又は－C_3H_3N－部分により連結されていてもよい；

Aは、O，S、又はNR^{22}であり、ここでR^{22}は、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^{22}は、水素、C_1-C_{20}アルキル、C_3-C_{18}シクロアルキル、C_6-C_{18}アリール、C_6-C_{18}アルケニル、C_6-C_{18}アリールアミノ及び置換スルホニルからなる群より選ばれる基であり；より好ましくはR^{22}は水素及び$-SO_2C_6H_5$からなる群より選ばれる；並びに

Bは、延長された共役（extended conjugation）を提供することができ、それにより該染料が可視光、近紫外線、又は近赤外線を吸収できるようにする基であって、式D，E，F，H又はJの基を含み、ここで

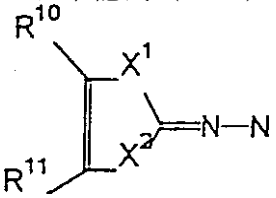
Dは、下記式（F12）により表される：



（式中：

各R^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基は独立に、水素、ハロゲン、C_1-C_{20}アルキル、C_1-C_{20}アルコキシ、C_3-C_{18}シクロアルキル、C_6-C_{18}アリール、C_6-C_{18}アリールオキシ、C_6-C_{18}ヒドロキシアリール、C_6-C_{18}アリールカルボキシ、C_6-C_{18}カルボキシアリール、C_2-C_{18}アルケニル、C_1-C_{20}アルキルアミノ、C_6-C_{18}アリールアミノ、C_6-C_{18}アミノアリール、C_2-C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ、モルホリノ及びアルキルアミドからなる群より選ばれ、そしてR^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基のいずれの隣り合う２つが連結して飽和又は不飽和環を形成していてもよく、例えばR^5とR^6又はR^6とR^7は$-C_4H_4-$又は$-C_3H_3N-$部分により連結されていても、$-C_4H_4-$又は$-C_3H_3N-$部分であってもよい；より好ましくは、各R^5，R^6，R^7，R^8及びR^9は独立に、水素、ハロゲン、C_1-C_{10}アルキル、C_1-C_{10}アルコキシ、C_5-C_8シクロアルキル、C_6-C_{10}アリール、C_6-C_{18}アリールオキシ、C_2-C_{10}アルケニル、C_1-C_{10}アルキルアミノ、C_6-C_{18}アリールアミノ、C_2-C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ、モルホリノ、及びアルキルアミドからなる群より選ばれ、そしてR^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基のいずれの隣り合う２つが連結して飽和又は不飽和５又は６員環を形成していてもよく；最も好ましくは、各R^5，R^6，R^7，R^8及びR^9基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5-C_8シクロアルキル、C_6-C_{10}アリール、ベンジルオキシ、ナフチルオキシ、C_2-C_{10}アルケニル、N，N－ジアルキルアミノ、N－アルキル－N－アリールアミノ、$-N(Et)[((CH_3)_3C)_2(CH_3)_1SiOCH_2CH_2]$、塩素、臭素、モルホリノ及びアルキルアミドからなる群より選ばれ、R^5とR^6又はR^6とR^7は、$-C_4H_4-$，$-(CH_2)_3-$又は$-C_3H_3N-$部分により連結されていても、$-C_4H_4-$，$-(CH_2)_3-$又は$-C_3H_3N-$部分であってもよい）；

Eは下記式（F13）により表される：



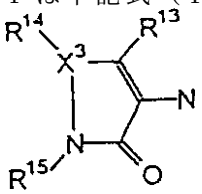
（式中：

X^1は、$C(R^{12})_2$，S，NR^{12}又はOであり、より好ましくはX^1はS又はOであり、最も好ましくはX^1はSである；

X^2は、$C(R^{12})_2$，S，NR^{12}又はOであり、より好ましくはX^2は$C(R^{12})_2$NはNR^{12}であり、最も好ましくはX^2はNR^{12}である；並びに

各R^{10}，R^{11}及びR^{12}基は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^{10}，R^{11}及びR^{12}基は独立に、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれ、R^{10}とR^{11}は連結して環を形成していてもよく；より好ましくは、各R^{10}，R^{11}及びR^{12}基は独立に、水素、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれ、R^{10}とR^{11}は連結して環を形成しているか又は環であってもよく；そして最も好ましくは、各R^{10}，R^{11}及びR^{12}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、塩素及び臭素からなる群より選ばれ、R^{10}，R^{11}及びR^{12}基のいずれの隣り合う２つは－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分により連結されていても、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分であってもよい）；

Fは下記式（F14）により表される：

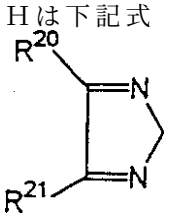


（式中：

X^3はN又はCR^{16}であり；並びに

各R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有量又は複素環式基であり、R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく、好ましくは、各R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれ、R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく；より好ましくは、各R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール及びC_2－C_{10}アルケニルからなる群より選ばれ；そして最も好ましくは、各R^{13}，R^{14}，R^{15}及びR^{16}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル及びフェニルからなる群より選ばれる）；

Hは下記式（F16）により表される：

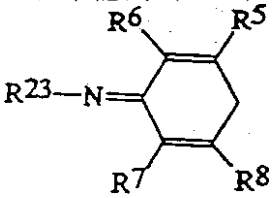


（式中：

各R^{20}及びR^{21}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、R^{20}とR^{21}は連結して環を形成していてもよく、好ましくは、各R^{20}及びR^{21}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル

、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ、モルホリノ及びフリルからなる群より選ばれ、R^{20}とR^{21}は連結して飽和又は不飽和環を形成していてもよく；より好ましくは、各R^{20}及びR^{21}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{10}アリールオキシ、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ及び２－フリルからなる群より選ばれ；そして最も好ましくは、各R^{20}及びR^{21}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、ベンジルオキシ、ナフチルオキシ、C_2－C_{10}アルケニル、ジエチルアミノ、ジメチルアミノ、塩素、臭素、モルホリノ、アセトアミド及び２－フリルからなる群より選ばれる）；並びに、

Ｊは下記式（Ｆ17）により表される：

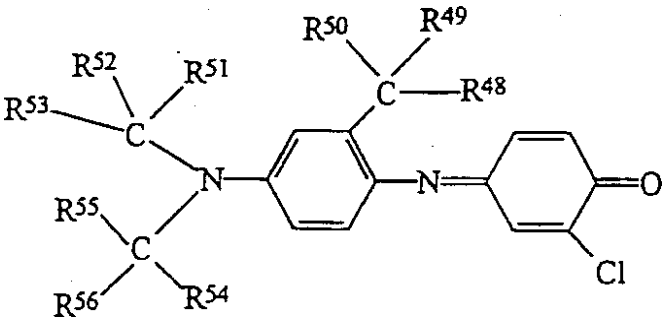


（式中：

各R^5，R^6，R^7及びR^8基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基、又は複素環式基であり、R^5，R^6，R^7及びR^8基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく、好ましくは各R^5，R^6，R^7及びR^8基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ、モルホリノ、及びアルキルアミドからなる群より選ばれ、そしてR^5とR^6又はR^7とR^8は、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$又は－C_3H_3N－部分により連結されていても、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分であってもよく；より好ましくは、各R^5，R^6，R^7及びR^8基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、モルホリノ及びアセトアミドからなる群より選ばれ、R^5とR^6又はR^7とR^8は連結して５又は６員環を形成していてもよく；最も好ましくは各R^5，R^6，R^7及びR^8基は独立に、水素、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、ベンジルオキシ、ナフチルオキシ、C_2－C_{10}アルケニル、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノ、Ｎ－アルキル－Ｎ－アリールアミノ、塩素、臭素、モルホリノ及びアセトアミドからなる群より選ばれ、R^5とR^6又はR^7とR^8は、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－、又は－C_3H_3N－部分により連結されていても、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－、又は－C_3H_3N－部分であってもよい；並びに、

R^{23}は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基、又は複素環式基であり、好ましくはR^{23}は、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_6－C_{18}アリールアミノ、及び置換スルホニルからなる群より選ばれ、より好ましくはR^{23}は水素及び－$SO_2C_6H_5$からなる群より選ばれる））。

特に好ましい染料は下記式により表される：



（式中、R^{48}，R^{49}及びR^{50}の各々は独立に、水素、ハロゲン及び任意に１つ以上のヘテロ原子により介されていてもよい非環式、脂環式又は芳香族ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる）。

R^{51}，R^{52}，R^{53}，R^{54}，R^{55}及びR^{56}の各々は独立に、水素、及び任意に１つ以上のヘテロ原子により介されていてもよい非環式、脂環式又は芳香族ヒドロカルビル基からなる群より選ばれる。任意にR^{51}，R^{52}，R^{53}，R^{54}，R^{55}及びR^{56}のいずれの２つが一緒になって脂環式環又は芳香環を形成してもよい。

好ましくは、R^{48}，R^{49}，R^{50}，R^{51}，R^{52}，R^{53}，R^{54}，R^{55}及びR^{56}の少なくとも４つが水素であり、そしてより好ましくは少なくとも６つが水素である。

より好ましくは、R^{48}，R^{49}及びR^{50}の各々は独立に、水素、アルキル及びハロゲンからなる群より選ばれ；そしてR^{51}，R^{52}，R^{53}，R^{54}，R^{55}及びR^{56}の各々は独立に、水素、並びに任意に１つ以上のシアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルシロキシ基、アルキルシリル基、アシル基、アリール基、ハロ基、アリールシロキシ基、アリールシリル基、アミノ基、及びモノ又はジアルキルアミノ基により置換されたアルキルからなる群より選ばれる。

より好ましくは、R^{51}，R^{52}，R^{53}，R^{54}，R^{55}及びR^{56}の少なくとも１つは、

$-CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$

$-CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$

$-CH_2OC(O)C(CH_3)_3$

$-CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$

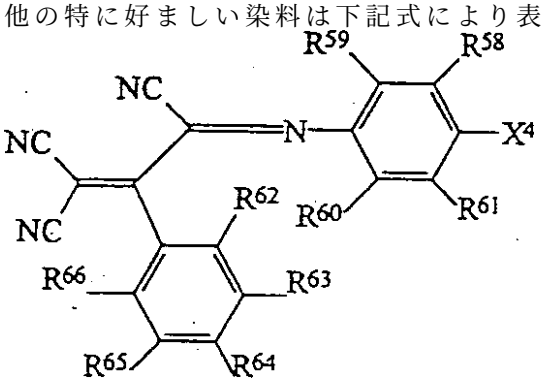
$-CH_2Cl$

$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

である。

他の特に好ましい染料は下記式により表される：



（式中、X^4はN－$R^{67}R^{68}$，O－R^{69}，S－R^{70}又はC$R^{71}R^{72}R^{73}$であり、R^{58}，R^{59}，R^{60}，R^{61}，R^{62}，R^{63}，R^{64}，R^{65}及びR^{66}の各々は独立に、水素、ハロゲン、任意に１つ以上のヘテロ原子により介されたヒドロカルビル基、非環式、脂環式又は芳香族複素環式基からなる群より選ばれ、そしてR^{67}，R^{68}，R^{69}，R^{70}，R^{71}，R^{72}及びR^{73}の各々は独立に、水素、任意に１つ以上のヘテロ原子により介されたヒドロカルビル基、非環式、脂環式又は芳香族複素環式基からなる群より選ばれる）。

好ましくは、R^{58}，R^{59}，R^{60}，R^{61}，R^{62}，R^{63}，R^{64}，R^{65}及びR^{66}の少なくとも４つが水素であり、より好ましくは、少なくとも６つが水素である。

より好ましくは、R^{67}，R^{68}，R^{69}，R^{70}，R^{71}，R^{72}及びR^{73}の各々は水素、並びに任意に１つ以上のシアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルシロキシ基、アルキルシリル基、アシル基、アリール基、ハロ基、アリールシロキシ基、アリールシリル基、アミノ基、及びモノ又はジアルキルアミノ基に置換されたアルキルからなる群より選ばれる。

最も好ましくは、R^{67}，R^{68}，R^{69}，R^{70}，R^{71}，R^{72}及びR^{73}の少なくとも１つは、

$-CH_2CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$

$-CH_2CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$

$-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)_3$

$-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$

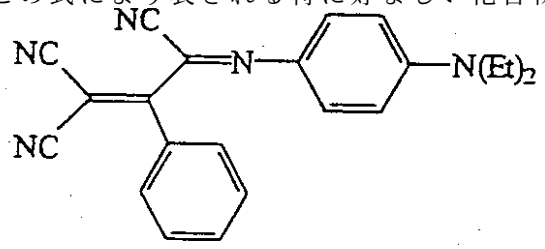
$-CH_2CH_2Cl$

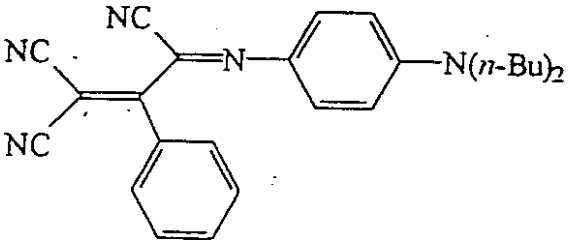
$-CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

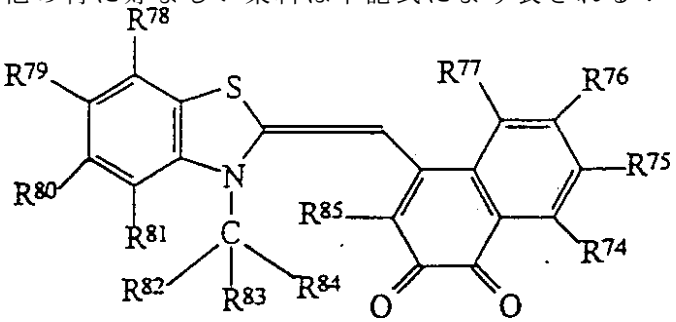
である。

この式により表される特に好ましい化合物は下記構造を有する。





他の特に好ましい染料は下記式により表される：



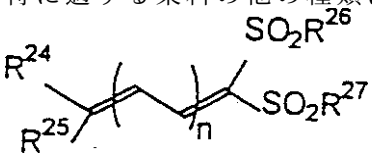
（式中、R^{74}，R^{75}，^{76}，R^{77}，R^{78}，R^{79}，R^{80}，R^{81}及びR^{82}の各々は独立に、水素、ハロゲン、任意に１つ以上のヘテロ原子により介されたヒドロカルビル基、並びに非環式、脂環式又は芳香族複素環式基からなる群より選ばれ、そしてR^{82}，R^{83}及びR^{84}の各々は独立に、水素、任意に１つ以上のヘテロ原子により介されたヒドロカルビル基、並びに非環式、脂環式又は芳香族複素環式基からなる群より選ばれる）。

好ましくは、R^{74}，R^{75}，R^{76}，R^{77}，R^{78}，R^{79}，R^{80}，R^{81}及びR^{85}の少なくとも４つが水素であり、より好ましくは少なくとも６つが水素である。

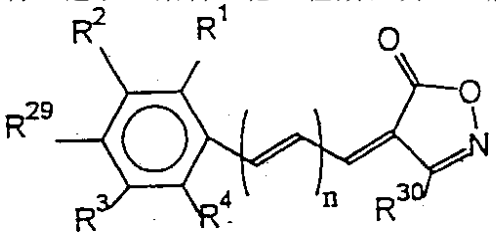
より好ましくは、R^{82}，R^{83}及びR^{84}の各々は独立に、水素、並びに任意に１つ以上のシアノ、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルシロキシ、アルキルシリル、アシル、アリール、ハロ、アリールシロキシ、アリールシリル、アミノ、及びモノ又はジアルキルアミノにより置換されたアルキルからなる群より選ばれる。

最も好ましくは、R^{82}，R^{83}，R^{84}の少なくとも１つは、

$-CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$
$-CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$
$-CH_2OC(O)C(CH_3)_3$
$-CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_2)_2C(CH_3)_3$
$-CH_2Cl$
$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$
$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$
である。
分子の共役電子部分中に含まれないアルキル基の更なる置換は、分子の物理的特性、例えば、結晶化度、溶解度、融点、毒物学上又は生物学上の活性度等を変化させる又は高めるための論理的な特徴であることは当業者にとって明らかであろう。このような置換は、染料としての分子の必須の特徴を失わずに行われる、すなわち染料は、根幹を成す染料構造の着色及び脱色特性と同様であるか又は若干修飾された着色及び脱色特性を依然として示す。
特に適する染料の他の種類は下記式（Ｆ18）により表される：



（式中：
各R^{24}及びR^{25}基は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、ただしR^{24}及びR^{25}の少なくとも１つは置換アリール、アミノアリール若しくは複素環式基であるか、又は置換アリール、アミノアリール若しくは複素環式基を含み、好ましくは各R^{24}及びR^{25}基は独立に、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれ；より好ましくは各R^{24}及びR^{25}基はC_6－C_{18}アミノアリール基である；
各R^{26}６及びR^{27}基は独立に－（CF_2）$_m$Ｆ基であり、ここでｍは０～20の間の数であり、より好ましくはｍは０～10の間の数であり、最も好ましくは、ｍは０又は１である；並びに
ｎは好ましくは５以下の整数であり、より好ましくはｎは１又は２である）。
特に適する染料の他の種類は次の一般式（Ｆ19）により表される：



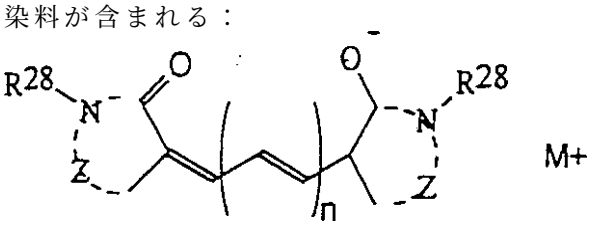
（式中：
各R^1，R^2，R^3，R^4及びR^{29}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^1，R^2，R^3，R^4及びR^{29}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ及びカルボキサミド（－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{1}Ｒ^2）からなる群より選ばれ、そしてR^1，R^2，R^3，R^4又はR^{29}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく；より好ましくは、各R^1，R^2，R^3，R^4及びR^{29}基は独立に、水素、ハロゲン、Ｃ

$_1$－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれ、R^1，R^2，R^3，R^4又はR^{29}基のいずれの隣り合う２つが連結して飽和又は不飽和５～８員環を形成していてもよく；最も好ましくは、各R^1，R^2，R^3，R^4及びR^{29}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、塩素及び臭素からなる群より選ばれる；

R^{30}は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^{30}は、独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれる基であり；より好ましくはR^{30}は、独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれる基であり；そして最も好ましくはR^{30}は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、及びC_6－C_{10}アリールからなる群より選ばれる；並びに

ｎは、好ましくは５以下の整数であり、より好ましくは、ｎは１又は２である）。

特に適する染料の他の種類には次の一般式（Ｆ20）により表されるアニオンオキサノール染料が含まれる：



（式中：

Ｚは、置換又は未置換窒素含有複素環式環を形成するのに必要な非金属原子、好ましくはＯ，Ｎ，Ｃ及びＳからなる群より選ばれる非金属原子を表す；

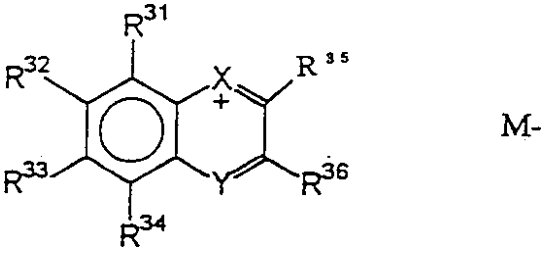
各R^{28}は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^{28}は独立に、水素、C_1－C_{10}アルキル、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_6－C_{18}アミノアリールからなる群より選ばれ；より好ましくは各R^{28}は独立に、水素、C_1－C_{10}アルキル、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール及びC_2－C_{10}アルケニルからなる群より選ばれる；

ｎは、好ましくは５以下の整数であり、より好ましくは１又は２である；

並びに

M+は、ナトリウム、トリエチルアンモニウム等を含む適切なカチオンから選ばれる）。

特に適する染料の他の種類には次の一般式（Ｆ30）により表されるカチオン染料が含まれる：



（式中：

各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{44}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり；好ましくは各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、

C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ及びカルボキサミド（－C（O）NR^1R^2）からなる群より選ばれ、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成してもよく；より好ましくは、各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれ、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}又はR^{34}基のいずれの隣り合う２つが連結して５～８員環を形成してもよく；そして最も好ましくは各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、塩素及び臭素からなる群より選ばれ、R^{33}及びR^{34}は－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分により連結されていてもよい；

R^{35}及びR^{36}はR^{33}及びR^{34}についての上記定義の通りである；

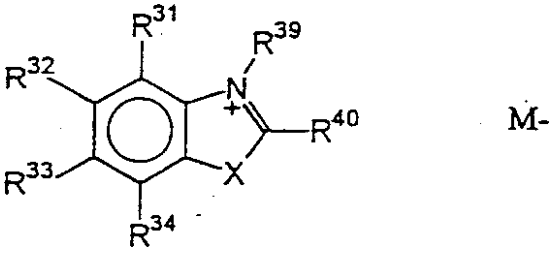
Xは、O，S又はNR^{37}である；

YはN又はCR^{38}である；

R^{37}及びR^{38}はR^{33}についての上記定義の通りである；並びに、

M-適切なアニオンである）。

特に適する染料の他の種類には次の一般式（F31）により表されるカチオン染料が含まれる：

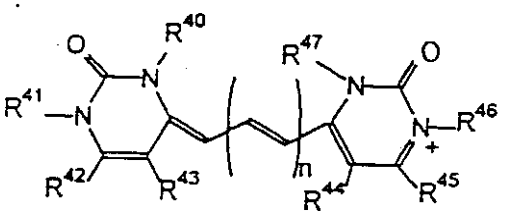


（式中：

各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ及びカルボキサミド（－C（O）NR^1R^2）からなる群より選ばれ、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}又はR^{34}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく；より好ましくは各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル及びC_1－C_{10}アルキルアミノからなる群より選ばれ、そしてR^{31}，R^{32}，R^{33}、又はR^{34}基のいずれの隣り合う２つが連結して５～８員環を形成してもよく；そして最も好ましくは各R^{31}，R^{32}，R^{33}及びR^{34}基は独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、C_5－C_8シクロアルキル、C_6－C_{10}アリール、C_2－C_{10}アルケニル、C_1－C_{10}アルキルアミノ、塩素及び臭素からなる群より選ばれ、R^{33}及びR^{34}は、－C_4H_4－，－（CH_2）$_3$－又は－C_3H_3N－部分により連結されていてもよい；

R^{39}は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^{39}は、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_1

$_{8}$カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれる基である；
R^{40}は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^{40}は、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール、C_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノ及びカルボキサミドからなる群より選ばれる基である；
Xは、C＝R^{48}，C（R^{38}）$_2$，O，S又はNR^{37}であり、より好ましくは、Xは、C＝R^{48}，C（R^{38}）$_2$又はSであり、ここで
R^{37}はR^{39}についての上記定義の通りであり；
R^{38}はR^{40}についての上記定義の通りであり；
R^{48}は、オキソ基、２価ヒドロカルビル含有基、又は２価複素環式基であり、R^{48}とR^{34}は連結して不飽和環を形成してもよく、例えば、R^{48}とR^{34}は－C_3H_3－部分により連結されていてもよく、またR^{37}とR^{34}が連結して飽和又は不飽和環を形成していてもよい；並びに
M-は適切なアニオンである）。
特に適する染料の他の種類は次の一般式（Ｆ32）により表されるカチオン染料が含まれる：



M-

（式中：
各R^{42}～R^{45}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^{42}～R^{45}基は独立に、水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アリール、C_1－C_{20}アルコキシ、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれる；
各R^{40}，R^{41}，R^{46}及びR^{47}基は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくは各R^{40}，R^{41}，R^{46}及びR^{47}基は独立に、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{18}シクロアルキル、C_6－C_{18}アリール、C_6－C_{18}アリールオキシ、C_6－C_{18}ヒドロキシアリール、C_6－C_{18}アリールカルボキシ、C_6－C_{18}カルボキシアリール、C_2－C_{18}アルケニル、C_1－C_{20}アルキルアミノ、C_6－C_{18}アリールアミノ、C_6－C_{18}アミノアリール及びC_2－C_{20}ジ（ヒドロカルビル）アミノからなる群より選ばれ、そしてR^{41}～R^{43}基のいずれの隣り合う２つが連結して環を形成していてもよく、またR^{44}とR^{45}が連結して環を形成していてもよい；より好ましくはR^{40}，R^{41}，R^{46}及びR^{47}はメチルであり、そしてR^{42}～R^{45}は水素である；
ｎは、好ましくは５以下の整数、より好ましくは１，２又は３である；並びに
M-は適切なアニオンである）。
本発明に使用するのに適する硬化指示性染料には、次のような中性染料：４－［［４－（ジメチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－［［４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，

４－ジヒドロナフタレン－１－オン；４－［［４－（ジメチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，４－ジヒドロナフタレン－１－オン；４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，４－ジヒドロナフタレン－１－オン；３－メトキシ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；３－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２－メチル－４－［［４－（４－モルホリニル）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［［４－（４－モルホリニル）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジメチル－４－［［４－（４－モルホリニル）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，５－ジクロロ－４－［［４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；３－メトキシ－４－［［３－メトキシ－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；３－［［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］イミノ］－６－オキソ－Ｎ－フェニル－１，４－シクロヘキサジエン－１－カルボキサミド；５－［［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］イミノ］－８－（５Ｈ）－キノリノン；２，５－ジクロロ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［［４－（アセトアミド）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［４－エトキシフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［（２－メチル－４－エトキシフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジメチル－４－［４－ヒドロキシフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［（４－メトキシ－１－ナフチル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［［４－（ベンジルオキシ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［（２，４－ジメキシフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［（４－メトキシフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（フェニルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（１－ナフチルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（２－ナフチルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，５－ビス（フェニルアミノ）－４（フェニルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，５－ジブロモ－４－［（２，４－ジブロモフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，３，５－トリクロロ－４－［（２，４，６－トリクロロフェニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［４－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－５－フェニル－（２Ｈ）－イミダゾール－２－イリジン］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジクロロ－４－［４，５－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（２Ｈ）－イミダゾール－２－イリジン］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ジメトキシ－４－［４，５－ビス（２－フリル）－（２Ｈ）－イミダゾール－２－イリジン］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，６－ビス［１，１－（ジメチル）エチル］－４－［４，５－ビス（２－フリル）－（２Ｈ）－イミダゾール－２－イリジン］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（フェニルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－イミン；モノ［（３－メチル－２－（３Ｈ）－ベンゾチアゾリリデン）ヒドラゾノ］２，５－シクロヘキサジエン－１，４－ジオン；４－［（３－クロロ－４－オキソ－２，５－シクロヘキサジエン－１－イリジン）アミノ］－１，２－ジヒドロ－１，５－ジメチル－２－フェニル－（３Ｈ）－ピラゾール－３－オン；４－［（３，５－ジクロロ－４－オキソ－２，５－シクロヘキサジエン－１－イリジン）アミノ］－１，２－ジヒドロ－１，５－ジメチル－２－フェニル－（３Ｈ）－ピラゾール－３－オン；３－［（３，５－ジクロロ－４－オキソ－２，５－シクロヘキサジエン－１－イリジン）アミノ］－２，５－ジヒドロ－４，５－ジメチル－１－フェニルピロール－

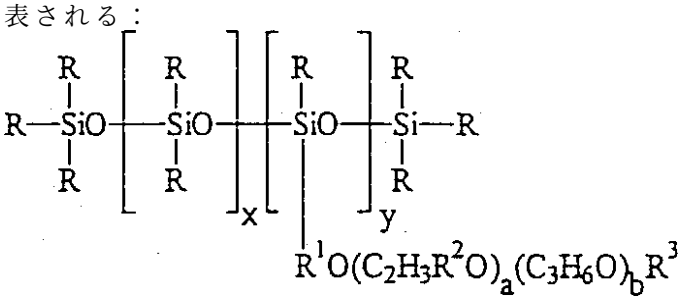
２－オン；４－（フェニルスルホニル）イミノ－１－［４－［（フェニルスルホニル）イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－イリデニル］－２，５－シクロヘキサジエン；４－［６，６－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３，５－ヘキサトリエニル］－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンゼナミン；４－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－２－エトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンゼナミン；４－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－２，５－ジメトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンゼナミン；９－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－２，３，６，７－テトラヒドロ－（１Ｈ，５Ｈ）－ベンゾ［ｉｊ］キノリジン；４－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－２，６－Ｎ，Ｎ－テトラメチルベンゼナミン；４－［５，５－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－２，４－ペンタジエニリデン］－１，４－ジヒドロ－１－メチルキノリン；６，６－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］１，３，５－ヘキサトリエン－１，１－ビス（スルホニルフルオリド）；４－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンゼナミン；及び４－［３－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－２－プロペニリデン］－２－フェニル－５（４Ｈ）－オキサゾロン；次のアニオンを有するアニオン染料：５－［５－（１，３－ジエチルヘキサヒドロ－２，４，６－トリオキソ－５－ピリミジニル）－２，４－ペンタジエニリデン］－１，３－ジエチル－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミデントリオン；次のカチオン又は次のカチオン染料のカチオンを有するカチオン染料：３－［３－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－２－プロペニリデン］－１－メチル－２－フェニル３Ｈ－インドリウム；３－（３－アミノ－３－オキソプロピル）－２－［［４－［ビス（２－クロロエチル）アミノ］フェニル］アゾ］－６－メトキシ－ベンゾチアゾリウム；３－（３－アミノ－３－オキソプロピル）－２－［［４－（ジエチルアミノ）フェニル］アゾ］－６－エトキシ－ベンゾチアゾリウム；３－（３－アミノ－３－オキソプロピル）－２－［［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］アゾ］－６－エトキシ－ベンゾチアゾリウム；CAS 12221-40-8；CAS 12270-14-3；CAS 12221-31-7；CAS 12221-34-0；９－（ジメチルアミノ）－ベンゾ［ａ］フェノキサジン－７－イウム；２－［４，４，－ビス［４－ジメチルアミノ）フェニル］－１，３－ブタジエニル］－１－エチルキノリニウム；４－［４，４，－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－１，３－ブタジエニル］１－エチルキノリニウム；２－［４，４－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－１，３－ブタジエニル］－３－エチル－ナフト［２，１－ｄ］チアゾリウム；２－［２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］－１－フェニル－３－メチル－キノキサリニウム；２－［３－（５－クロロ－１，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－（２Ｈ）－インドール－２－イリデン）－１－プロペニル］－１－メチル－キノリニウム；２－［［４－（ジメチルアミノ）フェニル］アゾ］－６－メトキシ－３－メチル－ベンゾチアゾリウム；２－［４－（ジエチルアミノ）－２－エトキシフェニル］－１－エチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；２－［ｐ－（ジメチルアミノ）スチリル］－１，３－ジメチルキノキサリニウム；２－［３－（５－クロロ－１，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－（２Ｈ）－インドール－２－イリデン）－１－プロペニル］－１－メチルキノキサリニウム；Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー４０；２－［［４－［エチル（２－ヒドロキシエチル）アミノ］フェニル］アゾ］－６－メトキシ－３－メチル－メチル－ベンゾチアゾリウム；２－［［４－［エチル（２－ヒドロキシエチル）アミノ］フェニル］アゾ］－６－メトキシ－３－メチル－ベンゾチアゾリウム；Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー４２；Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー５３；５－クロロ－２－［５－（５－クロロ－１，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－２Ｈ－インドール－２－イリデン）－１，３－ペンタジエニル］－１，３，３－トリメチル－３Ｈ－インドリウム；ベーシックブルー１４２；２－［２－（９－エチル－（９Ｈ）－カルバゾール－３－イル）エテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；２－［２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－２－フェニルエテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；２－［２，２－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］－１－メチ

ル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；２－［２－（２，３－ジヒドロ－１－メチル－２－フェニル－１Ｈ－インドール－３－イル）－２－（２－メチルフェニル）エテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；４－［５－（２，３－ジヒドロ－１，３－ジメチル－２－オキソ－４（１Ｈ）－ピリミジニリデン）－１，３－ペンタジエニル］－２，３－ジヒドロ－１，３－ジメチル－２－オキソ－ピリミジニウム；２－［［３－［（１，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－２Ｈ－インドール－２－イリデン）メチル］－５，５－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－イリデン］メチル］－１，３，３－トリメチル－３Ｈ－インドリウム；２－［２－［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］エテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；３－［３－［４－［（ジメチルアミノ）フェニル］－２－プロペニリデン］－１－メチル－２－（４－メトキシフェニル）－３Ｈ－インドリウム；３－［（２，５－ジメチル－１－フェニル－（１Ｈ）－ピロール－３－イル）メチレン］－１，２－ジメチル－３Ｈ－インドリウム；３－［（２，５－ジメチル－１－フェニル－（ｌＨ）－ピロール－３－イル）メチレン］－１－メチル－２－フェニル－３Ｈ－インドリウム；２－［２－［２－クロロ－４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］－１－メチルベンズ［ｃｄ］インドリウム；Ｃ．Ｉ．ベーシックバイオレット２２；Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１５；２－［２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；２－［２－［４－（ジメチルアミノ）－２－エトキシフェニル］エテニル］－１－メチル－ベンズ［ｃｄ］インドリウム；及び２－［１－シアノ－４，４－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－１，３－ブタジエニル］－１，３，３－トリメチル－３Ｈ－インドリウムが含まれる。

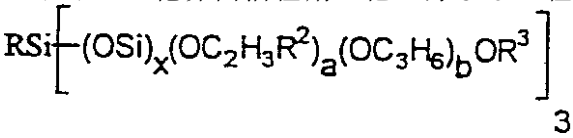
本発明に使用するのに特に好ましい染料には、４－［［４－（ジメチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－［［４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，４－ジヒドロナフタレン－１－オン；４－［［４－（ジメチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，４－ジヒドロナフタレン－１－オン；４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－１，４－ジヒドロナフタレン－１－オン；３－メトキシ－４－［［２－メチル－４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２－メチル－４－［［４－（４－モルホリニル）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，５－ジクロロ－４－［［４－（ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；３－［［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］イミノ］－６－オキソ－Ｎ－フェニル－１，４－シクロヘキサジエン－１－カルボキサミド；５－［［４－（ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］イミノ］－８－（５Ｈ）－キノリノン；
２，６－ジクロロ－４－［［４－（アセトアミド）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（１－ナフチルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－（２－ナフチルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；２，５－ビス（フェニルアミノ）－４（フェニルイミノ）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン；４－［５，５－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－２，４－ペンタジエニリデン］－１，４－ジヒドロ－１－メチルキノリン；６，６－ビス［４－（ジメチルアミノ）フェニル］１，３，５－ヘキサトリエン－１，１－ビス（スルホニルフルオリド）；４－［４，４－ビス［（トリフルオロメチル）スルホニル］－１，３－ブタジエニル］－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンゼナミン；及び４－［３－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－２－プロペニリデン］－２－フェニル－５（４Ｈ）－オキサゾロンが含まれる。

変色と硬化の程度との間の関係を修飾するために種々の補助剤を使用してよい。これらの補助剤は一般に、望ましい相互作用を得るのに適する量で本発明の主組成物に加えられる。指示薬補助剤の幾つかの適切な種類には、アルコール、酸及び水のような活性プロトン供給源が含まれる。代わりに、当業者に公知の種々のヒドロシリル化抑制剤は、アセチレン性アルコール、特定のポリオレフィンシロキサン、ピリジン、アクリロニトリル、有機ホスフィン及びホスファイト、不飽和アミド、アルキルフマレート、アルキルマレエート

等のような補助剤としても作用しうる。
前述のように、硬化指示性染料を含む組成物は場合に応じて１種以上の適切な可溶化剤（例えば、界面活性剤）を含んでよい。硬化指示性染料及び／又は他の成分の組成物中への溶解又は分散を促進又は維持するため、反応体の均一混合を促進するため、又は組成物の粘性又は流動性を調節するために界面活性剤が使用されてもよい。界面活性剤は組成物の表面湿潤性を改良するために使用されてもよい。特に、組成物が充填剤を含む場合に界面活性剤は望ましい。シリコーン組成物と共に使用するのに適する界面活性剤には、エトキシル化非イオン界面活性剤、及び引用によりその開示をここに含めることにする米国特許第4,657,959号（Bryan等）に開示されているカチオン又は両性フルオロケミカル界面活性剤からなる群より選ばれる界面活性剤が含まれる。好ましい界面活性剤は、その界面活性剤をシリコーン組成物中に可溶性又は分散性にさせる１個以上の可溶化性基（例えば、１個以上のシロキサン基、ヒドロカルビル含有基又はペルフルオロアルキル基）を含む。
シロキサン可溶化性基を含むエトキシル化界面活性剤の好ましい種類は下記一般式により表される：



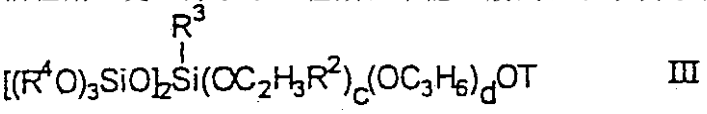
式中、各Ｒは独立に１価ヒドロカルビル基であり、R^1は２価ヒドロカルビレン基であり、各R^2は独立に水素又は低級ヒドロキシアルキル基であり、R^3は水素又は１価ヒドロカルビル基であり；ｘ、ａ及びｂは独立に０以上の数であり；及びｙは独立に１以上の数である。好ましくは、式Ｉにより表される化合物において、Ｒはメチルであり、R^1はメチレン（－CH_2－）、エチレン（－CH_2CH_2－）、プロピレン（$CH_2CH_2CH_2$－）又はブチレン（－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－）であり、R^2は水素であり、R^3は水素、メチル、エチル、プロピル又はブチルであり、ｘは０～100の数であり、ｙは１～５の数であり、ａは５～300の数であり、そしてｂは０～300の数であり；より好ましくはＲはメチルであり、R^1はエチレン又はプロピレンであり、R^2は水素であり、R^3は水素、メチル又はブチルであり、ｘは０～80の数であり、ｙは１～５の数であり、ａは５～200の数であり、そしてｂは０～200の数であり；最も好ましくはＲはメチルであり、R^1はプロピレンであり、R^2は水素であり、R^3は水素、メチル又はブチルであり、ｘは０～60の数であり、ｙは１～５の数であり、ａはｙ×ａの積が０～200になりるような数であり、そしてｂはｙ×ｂの積が０～200になるような数であり、そしてａ×ｙの積とｂ×ｙの積との合計は５～200である。
エトキシル化界面活性剤の他の好ましい種類は下記一般式により表される：



II

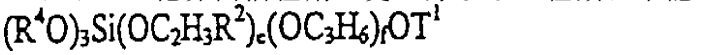
式中、Ｒ、R^2、R^3、ｘ、ａ及びｂは式Ｉについての上記定義の通りである。好ましくは式IIにより表される化合物において、Ｒ及びR^3は－CH_3であり、R^2は水素であり、ａは５～20であり、ｂは０である。
上式Ｉ及びIIにより表されるエトキシル化界面活性剤はユニオンカーバイドコーポレーション（Union Carbide Corp.）の製品報告書（1992年８月の日付のある「Silwet界面活性剤」；1982年４月の日付けのあるOSi Specialties, Inc., Danbury, CTから入手可能な「有機改質油（Organomodified Oils）[OMO]」）並びに米国特許第3,503,377号、同第3,980,688号及び同第4,431,789号に開示されており、これらの開示は引用によりここに含めることにする。このようなエトキシル化界面活性剤の幾つかは「SILWET」界面活性コポリマ

ーとしてOSi Specialties, Inc.から入手可能である。好ましいSILWET界面活性コポリマーにはSILWET L-77、L-7607、L-7630、L-7002及びL-7200が含まれる。エトキシル化界面活性剤の更に好ましい種類は下記一般式により表される：



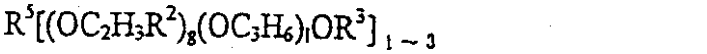
式中、R^2及びR_3は式Ｉについての上記定義の通りであり、各R^4基は独立に１価ヒドロカルビル基であり、ただしR^4基の少なくとも大多数は少なくとも３個の炭素原子を有する立体障害作用のあるアルキル基であり、ｃは少なくとも４であり、ｄは０以上の数であり、そしてＴは、水素、１価のアルキル基若しくはアルケニル基、又は式$-Si(R^3)_2[OSi(OR^4)_3]_2$により表される基である。好ましくは式IIIにより表される化合物において、R^2は水素であり、R^3及びＴは－CH_3であり、R^4はsec-ブチルであり、ｃは５以上の数であり、そしてｄは０である。式IIIにより表される代表的なエトキシル化界面活性剤はオーリンコーポレーション（Olin Corp.）の製品報告書（「Silicate Cluster0 Fluids」）並びに米国特許第4,160,776号、同第4,226,776号及び同第4,337,168号に開示されており、それらの開示は引用によりここに含めることにする。少なくとも１種のこのような界面活性剤は、試験的名称「SILFAX 12M」を有する「SILFAC」ポリエトキシル化シリケートクラスタ化合物としてOlin Corp.から試験的に入手可能である。

エトキシル化界面活性剤の更に好ましい種類は下記一般式により表される：



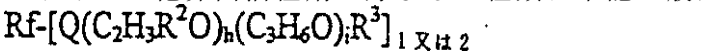
式中、R^2及びR^4は式IIIについての上記定義の通りであり、ｅは少なくとも４の数であり、ｆは０以上の数であり、そしてT^1は、水素、１価のアルキル基若しくはアルケニル基、又は式－Ｓｉ（OR^4）$_3$により表される基である。これらのエトキシル化界面活性剤の調製法は米国特許第4,657,959号に開示されている。好ましくは式IVにより表される化合物において、R^2は水素であり、R^4はsec-ブチルであり、ｅは10～20の数であり、ｆは０であり、そしてT^1は－Ｓｉ（sec-ブトキシ）$_3$である。

ヒドロカルビル可溶化性基を含む適切なエトキシル化界面活性剤は、引用によりその開示をここに含めることにする”Surfactants and Detersive Systems”、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第３版、第22巻、第360頁～第377頁（1983）に示されている。このようなエトキシル化界面活性剤の好ましい種類は下記一般式により表される：



式中、R^2及びR^3は式Ｉについての上記定義の通りであり、R^5少なくとも７個の炭素原子を有する飽和又は不飽和アルキル又はアルキルフェニル基であり、ｇは０～100の数であり、１は０～100の数であり、そしてｇとｌの合計は少なくとも３である。

ペルフルオロアルキル可溶化性基を含む適切なエトキシル化界面活性剤は米国特許第2,915,544号に開示されており、その開示は引用によりここに含めることにする。このようなエトキシル化界面活性剤の好ましい種類は下記一般式により表される：



式中、R^2及びR^3は式Ｉについて上記定義の通りであり、Ｒｆは少なくとも４個の炭素原子を含むフッ素化された１価又は２価の脂肪族、好ましくは飽和有機基であり、好ましくは末端ペルフルオロメチル基であり、Ｑは多価（例えば、２価）ヒドロカルビレン結合基（例えば、－C_2H_4－又は－SO_2NR－、ここでＲは上記定義の通りである）であり、ｈは１以上の数であり、そしてｉは０以上の数である。

本発明に使用される界面活性剤はカチオン又は両性フルオロ界面活性剤であってもよい。このようなフルオロ界面活性剤は少なくとも１個のペルフルオロアルキル可溶化性基Ｒｆを含み、ここでＲｆは式VIについての上記定義の通りである。カチオンフルオロ界面活性

剤は、25℃の水中において少なくとも約10^{-6}のイオン化定数を有する塩基の遊離基であるカチオンを生成する基（cationogenic group）を少なくとも１個含む。両性フルオロ界面活性剤は少なくとも１個のこのようなカチオンを生成する基と、25℃の水中で少なくとも約10^{-6}のイオン化定数を有する酸の遊離基であるアニオンを生成する基（anionogenic group）を少なくとも１個含む。適切なフルオロ界面活性剤は、例えば米国特許第4,484,990号に開示されており、その開示は引用によりここに含めることにする。

他の適切な可溶化性基又は湿潤剤には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーのような物質が含まれる。適切なこのような物質は下記一般式により表される：

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

式中：

R^2は式Ｉについての上記定義の通りである；

各R^1及びR^3は独立に、水素、ヒドロカルビル含有基又は複素環式基であり、好ましくはR^2は水素であり、そして各R^1及びR^3は、水素、C_1－C_{20}アルキル及びC_1－C_{20}アルキルフェニル基からなる群より選ばれ、より好ましくは各R^1及びR^2は水素で今ある；

ｊは０～25の間の平均値を有する数であり、より好ましくはｊは５～１５の間の平均値を有する数である；

ｋは０～100の間の平均値を有する数であり、より好ましくはｋは０の平均値を有する数である；並びに

ｊとｋの合計は少なくとも３である。

この種の好ましい湿潤剤には、ヒドロキシを末端基とするポリエチレンオキシド、ヒドロキシを末端基とするポリプロピレンオキシド及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのヒドロキシを末端基とするコポリマー（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びこれらのコポリマーとして知られている）が含まれる。

以下の実施例は、本発明を理解する助けを与えるものであって、本発明の範囲を限定するものであると解釈されるべきではない。他に記載がないかぎり、全ての部及び百分率は重量部及び重量百分率である。

実施例

調製例１ａ

カルステット触媒の調製法

三口フラスコに機械的攪拌機、還流コンデンサー、温度計及び窒素パージを装着し、そしてこれを水浴の中に設置した。フラスコに3,000部のエタノール及び1,200部の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサンを装入し、次いで５分間を要して窒素でパージした。600部の六塩化白金酸をこの溶液に加え、次いでこの酸が実質的に溶解するまで混合物を攪拌した。1800部の炭酸水素ナトリウムを５分間にわたって加えた。水浴を60℃に加熱し、そして2.5時間攪拌した。冷却後、溶液を濾過し、150部のエタノールで洗浄し、そして0.3Pa・秒の粘度を有し且つ約10,000g/molの分子量を有するジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン6,000部を含むフラスコに移し入れた。フラスコを回転式蒸発器に設置し、そして真空が0.55～1.0Torrに達するまで45℃でストリップすると、約2.3～3.0％の白金濃度を有するカルステット型触媒溶液が得られた。

調製例１ｂ

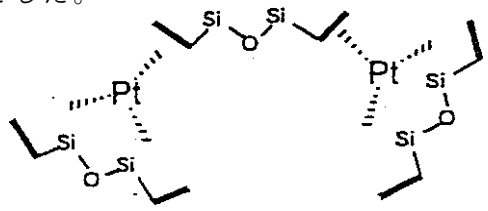
Pt^0とジビニルテトラメチルジシロキサンの触媒錯体の調製

ビス（１，５－シクロオクタジエン）白金（０）の調製：

アルゴン下に置かれた０℃のジエチルエーテル（80ml）中に溶けたリチウムリボン（0.7ｇ、100mmol）の懸濁液に、新たに蒸留された１，３，５，７－シクロオクタテトラエン（「ＣＯＴ」）（2.5ｇ、24mmol）を加え、そして得られた混合物を徐々に室温にし、一晩攪拌した。濃オレンジ色溶液の2.0mlのアリコートを約２mlの水中で加水分解させ、約１mgのフェノールフタレインを加え、次いで1.00NのＨＣｌで終点に達するまで1.05mlを

要して滴定し、（ＣＯＴ）Ｌｉ$_2$の０.25M溶液であることが示された。実質的な量の白色固体が溶液から沈殿した。
磁気攪拌棒及び60ml滴下漏斗を装着した250ml三口丸底フラスコをアルゴンでフラッシュし、次いで3.7ｇ（10mmol）の微粉砕された（ＣＯＤ）ＰｔＣｌ$_2$（McDermott、White及びWhitesidesによりJ. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6521に記載されている）及び１，５－シクロオクタジエン（「ＣＯＤ」）（15ml）を装入した。混合物を－40℃に冷却し、そして上記のように調製されたジエチルエーテル中に溶けた（ＣＯＴ）Ｌｉ$_2$の0.25M溶液（41ml、10mmol）を滴下漏斗に装入し、これを45分間にわたって急速攪拌したスラリーに滴下添加した。添加の完了後、オレンジ色の混合物を１時間を要して０℃に温めた。残渣が完全に乾燥するまで揮発性物質を減圧下で分離した。アルゴンをフラスコ内に再び入れ、そして５部のトルエン50mlでオレンジ色の残渣を室温で抽出した。組み合わせた抽出液をアルミナの短いカラム（８×2.5cm、中性Brockman活性度II）を通じて濾過した。カラムを追加の50mlのトルエンで洗浄し、次いで濾液及び洗液の体積を減圧下で約半分に減少させた。赤褐色の溶液を－20℃に冷却し、そして約60時間静置すると、この時間の間に白色結晶が形成された。母液を分離し、そして結晶を４部のジエチルエーテル５mlで洗浄し、そして減圧下で乾燥させ、1.09ｇの第１生成物を得た。減圧下で乾燥するまで母液を濃縮し、そして褐色の残渣を５部のジエチルエーテル50mlで洗浄し、次いで減圧下で乾燥させて0.58ｇの第２生成物を得た。第１及び第２生成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは同一であり、所望の錯体と矛盾せず、Spencerにより発表されたデータ（Spancer, J.L. Inorg. Synth. 1979, 19, 213）と一致した。
トリス（１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン）二白金（０）の調製法：
ビス（１，５－シクロオクタジエン）白金（０）（600mg、146mmol）を、アルゴン下の室温でジエチルエーテル（15ml）中に溶けた１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン（405ｇ、2.17mmol）の急速攪拌された溶液に少しずつ加えた。混合物を一晩攪拌し、そして減圧下で濃縮して無色の油を得た。粗生成物を、最初にジエチルエーテルを用いてFlorisilから溶離させ、濃縮後、98：２ヘキサン－ジエチルエーテルを用いてシリカゲルを担体とするフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。生成物を無色の油として得、ＴＬＣにより均質であることが示され、静置により再結晶化した。^{1}Ｈ、^{13}Ｃ、^{29}Ｓｉ、及び^{195}Ｐｔ－ＮＭＲ分析結果は所望の錯体と矛盾無く、Hitchcock等により発表されたデータ（Hitchcock, P.B.、Lappert, M.F.及びWarhurst,N.J.WによるAngew. Chem., Int. Ed. Engl. 1991, 30, 438）と一致していた。
上記錯体（Ｆ２５の理論的構造を有する）をトルエン中に溶かし、約２～３重量％の白金を含む触媒溶液とした。

(F25)

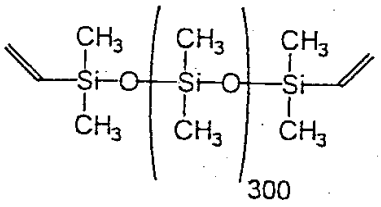


調製例２
原料（stock）の「触媒」組成物と原料「基材」組成物を次の表Ｐ２に示される成分を組み合わせることにより調製した。

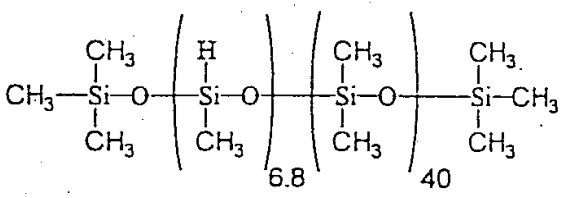
表Ｐ２

成　分	構　造	原料組成物			
		Ｂ１	Ｃ１	Ｂ２	Ｃ２
ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン[1]	Ｆ21	78.35	97.95	78.35	97.95
架橋剤[2]	Ｆ22	21.97	－	21.97	－
抑制剤[3]	Ｆ23	0.06	－	0.06	－
触媒[4]	Ｆ24	－	2.05	－	2.05
ジクロロメタン		－	－	100.3	100.0

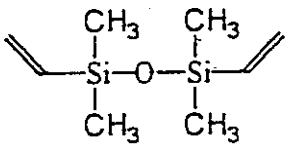
[1]「ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン」は、約２Pa・秒の粘度を有するビニルジメチルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）であって、OSi Specialties, Inc., Danbury, CTからY-7942として入手可能なものである。



[2]「架橋剤」は、約24～38 mPa・秒の粘度を有し且つ約0.2 %の水素化物を含むオルガノヒドロポリシロキサン（「ＸＬ１」）であって、OSi Specialties, Inc., Danbury, CTから入手可能なものである。

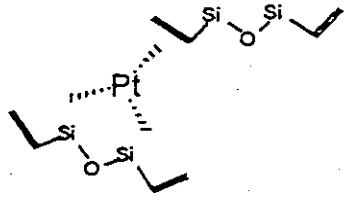


[3]「抑制剤」は、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン（「ＤＶＴＭＤＳ」）であって、United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA から入手可能なものである。



[4]「触媒」は、ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン中に2.55重量%の白金触媒を含むカルステット型白金触媒である（調製例１ａにより調製したものであって、おおよそ構造式Ｆ２４により表される）。

(F24)



調製例３
種々の染料の調製法
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（ジメチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オンの調製：
1450部の$K_3Fe(CN)_3$、595部の$NaCO_3$及び4150部の水を、機械的攪拌機、温度計及び滴下漏斗を装着した12リットル丸底フラスコに装入した。混合物を攪拌しながら55℃に加熱した。227部の４－Ｎ，Ｎ－ジエチル－２－メチルフェニレンジアミン一塩酸塩、128部のｏ－クロロフェノール、1960部のエタノール及び2500部の水の溶液を滴下漏斗に装入し、次いで攪拌し、加熱した溶液に滴下添加した。滴下の完了後、反応混合物を攪拌しながら55℃で20分間保った。温かい混合物を減圧濾過し、次いで得られたフィルターケーキを296部のエタノールと1125部の水の溶液に入れスラリーとした。減圧濾過により染料を単離した。最初に296部エタノール及び1125部の水を使用し、次いで608部のメタノールを使用してこの手順を２回繰返した。最後の減圧濾過の後、フィルターケーキを減圧下40℃で48時間を要して乾燥させた。収率は約90％であった。最終的な生成物はエチルアセテート又はエタノールから再結晶させることができる。
他のインドアニリン染料の調製法はMasafumi Adachi等によりJournal of Organic Chemistry（J. Org. Chem. 1993, 58, 5238-5244）に記載されており、その記載を引用によりここに含めることにする。この論文は、過硫酸アンモニウムを酸化剤として使用する適切なｐ－フェニレンジアミン及びフェノールの酸化的縮合による染料の調製法を記述している（Vittum等によるJ. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 2235に概説されている方法に従う）。
種々のスルホン染料の調製法は、米国特許第3,933,914号、同第4,018,810号及び同第4,357,405号；米国特許出願第07/730,225号、並びにZhurnal Organicheskoi Khimii, 第15巻、第11号、第2416及び2717頁（1979年11月）に記載されており、それらの記載は引用によりここに含めることにする。
実施例１
以下の手順に従って種々の染料を硬化指示剤として評価した。約0.0005ｇ（500μｇ）の表１ａに示される染料を、２滴（約200mg）のジクロロメタンを含む1.5ドラム（６ml）透明ガラスバイアルに移し入れた。約１mlの原料組成物Ｂ２をバイアルに移し入れ、そして溶液が均一になるまでスパチュラを用いて混合した。約１mlの原料組成物Ｃ２を着色した溶液に移し入れ、タイマーを始動させ、そして組成物を30秒間を要して完全に混合した。組成物を白色背景を対照として置き、そして「ゲル化」及び目に見える変色が起こった時間を測定した。ゲル化時間（「ＧＴ」）を記録し、そして室温において変色がゲル化点前、ゲル化点の２倍以内及び／又は次に24時間以内に起こったかどうかを決定した。

表１ａ

染料＃	同定[1, 4]	更なる同定及び/又は注解
1	4-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	フェノールブルー
2	2-クロロ-4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	CAS 68155-95-3
3	4-[[4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン	カラーインデックス 49705; C. I. ソルベントブルー22
4	4-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン	カラーインデックス 49700
5	4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン	
6	3-メトキシ-4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
7	3-クロロ-4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
8	2-メチル-4-[[4-(4-モルホリニル)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
9	＃８と同じ	
10	2, 6-ジクロロ-4-[[4-(4-モルホリニル)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
11	2, 6-ジメチル-4-[[4-(4-モルホリニル)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
12	2, 5-ジクロロ-4-[[4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
13	3-メトキシ-4-[[3-メトキシ-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
14	2, 6-ジクロロ-4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
15	3-[[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]イミノ]-6-オキソ-N-フェニル-1, 4-シクロヘキサジエン-1-カルボキサミド	CAS 102187-32-6
16	5-[[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]イミノ]-8-(5H)-キノリノン	CAS 54033-12-4
17	2, 5-ジクロロ-4-[[2-メチル-4-(ジエチルアミノ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
18	2, 6-ジクロロ-4-[4-エトキシフェニル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
19	2, 6-ジクロロ-4-[(2-メチル-4-エトキシフェニル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
20	2, 6-ジメチル-4-[4-ヒドロキシフェニル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
21	2, 6-ジクロロ-4-[(4-メトキシ-1-ナフチル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
22	2, 6-ジクロロ-4-[[4-(ベンジルオキシ)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
23	2, 6-ジクロロ-4-[(2, 4-ジメキシフェニル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
24	＃18と同じ	
25	＃21と同じ	

表１ａ

染料＃	同定[1, 4]	更なる同定及び/又は注解
26	2,6-ジクロロ-4-[(4-メトキシフェニル)イミノ]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
27	＃23と同じ	
28	＃23と同じ	
29	4-(フェニルイミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
30	4-(1-ナフチルイミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
31	4-(2-ナフチルイミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
32	＃31と同じ	
33	＃29と同じ	
34	2,5-ビス(フェニルアミノ)-4(フェニルイミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
35	＃30と同じ	
36	＃30と同じ	
37	2,5-ジブロモ-4-[(2,4-ジブロモフェニル)イミノ]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
38	＃37と同じ	
39	2,3,5-トリクロロ-4-[(2,4,6-トリクロロフェニル)イミノ]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
40	2,6-ジクロロ-4-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-5-フェニル-(2H)-イミダゾール-2-イリジン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
41	2,6-ジクロロ-4-[4,5-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(2H)-イミダゾール-2-イリジン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
42	2,6-ジメトキシ-4-[4,5-ビス(2-フリル)-(2H)-イミダゾール-2-イリジン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
43	2,6-ビス[1,1-(ジメチル)エチル]-4-[4,5-ビス(2-フリル)-(2H)-イミダゾール-2-イリジン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン	
44	4-(フェニルイミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-イミン	
45	＃44と同じ	
46	モノ[(3-メチル-2-(3H)-ベンゾチアゾリリデン)ヒドラゾノ]2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン	CAS 38901-87-0
47	4-[(3-クロロ-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリジン)アミノ]-1,2-ジヒドロ-1,5-ジメチル-2-フェニル-(3H)-ピラゾール-3-オン	
48	4-[(3,5-ジクロロ-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリジン)アミノ]-1,2-ジヒドロ-1,5-ジメチル-2-フェニル-(3H)-ピラゾール-3-オン	CAS 51090-28-9

表１ａ

染料＃	同定[1, 4]	更なる同定及び/又は注解
49	3-[(3, 5-ジクロロ-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン)アミノ]-2, 5-ジヒドロ-4, 5-ジメチル-1-フェニル-ピロール-2-オン	
50	4-(フェニルスルホニル)イミノ-1-[4-[(フェニルスルホニル)イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデニル]-2, 5-シクロヘキサジエン	
51	5-[5-(1, 3-ジエチルヘキサヒドロ-2, 4, 6-トリオキソ-5-ピリミジニル)-2, 4-ペンタジエニリデン]-1, 3-ジエチル-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-ピリミデントリオン(トリエチルアンモニウム塩)	CAS 54444-01-8
52	4-[6, 6-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3, 5-ヘキサトリエニル]-N, N-ジメチルベンゼナミン	CAS 58558-78-4
53	4-[4, 4-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3-ブタジエニル]-2-エトキシ-N, N-ジメチルベンゼナミン	
54	4-[4, 4-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3-ブタジエニル]-2, 5-ジメトキシ-N, N-ジメチルベンゼナミン	
55	9-[4, 4-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3-ブタジエニル]-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-(1H, 5H)-ベンゾ[ij]キノリジン	CAS 149679-65-2
56	4-[4, 4-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3-ブタジエニル]-2, 6-N, N-テトラメチルベンゼナミン	
57	4-[5, 5-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-2, 4-ペンタジエニリデン]-1, 4-ジヒドロ-1-メチルキノリン	
58	6, 6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]1, 3, 5-ヘキサトリエン-1, 1-ビス(スルホニルフルオリド)	CAS 149679-82-3
59	4-[4, 4-ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]-1, 3-ブタジエニル]-N, N-ジメチルベンゼナミン	CAS 58559-02-7;
60	4-[3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-2-プロペニリデン]-2-フェニル-5(4H)-オキサゾロン	
61	2, 6-ジクロロ-4-[[4-(アセタミド)フェニル]イミノ]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン	
A	C. I. ディスパースイエロー 4 ; カラーインデックス 12770	アゾ染料
B	C. I. ソルベントイエロー 14 ; カラーインデックス 12055 ; スダンオレンジR	アゾ染料
C	C. I. ソルベントレッド 24 ; カラーインデックス 26105	ビスアゾ染料
D	C. I. ソルベントオレンジ 7 ; カラーインデックス 12140	アゾ染料
E	C. I. ソルベントレッド 27 ; オリエントオイルレッド 5B	ビスアゾ染料
F	C. I. ソルベントレッド 23 ; カラーインデックス 26100	ビスアゾ染料
G	C. I. ソルベントレッド 24 ; カラーインデックス 26105 ; スダンレッド380	ビスアゾ染料
H	C. I. ソルベントレッド 182 ; カヤセットレッド 802	ビスアゾ染料
I	C. I. ソルベントブルー 35 ; カラーインデックス 61554 ; スダンブルー 670	アントラキノン

表1a

染料#	同定[1, 4]	更なる同定及び/又は注解
J	C.I.ソルベントブルー 104 ; ニトロファーストブルー 2B	アントラキノン
K	C.I.ソルベントブルー 36 ; カラーインデックス 61551 ; スミプラストブルー OA	アントラキノン
L	C.I.ソルベントバイオレット 13 ; カラーインデックス 60725 ; オプラスバイオレット 730	アントラキノン
M	C.I.ソルベントブルー 111 ; カヤセットブルー 814	アントラキノン
N	C.I.アシドオレンジ 52 ; カラーインデックス 13025 ; メチルオレンジ	アゾ染料
O	C.I.アシドレッド 88 ; カラーインデックス 15620 ; ファーストレッド A	アゾ染料
P	C.I.アシドイエロー 36 ; カラーインデックス 13065 ; メタニルイエロー	アゾ染料
Q	C.I.アシドバイオレット 3 ; カラーインデックス 16580 ; ビクトリアバイオレット	アゾ染料
77	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸3-[3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-2-プロペニリデン]-1-メチル-2-フェニル3H-インドリウム塩	
78	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸3-(3-アミノ-3-オキソプロピル)-2-[[4-[ビス(2-クロロエチル)アミノ]フェニル]アゾ]-6-メトキシ-ベンゾチアゾリウム塩	CAS 57230-19-0; C.I.ベーシックブルー 65; カラーインデックス 11076
79	塩化3-(3-アミノ-3-オキソプロピル)-2-[[4-(ジエチルアミノ)フェニル]アゾ]-6-エトキシベンゾチアゾリウム	CAS 12221-38-4; C.I.ベーシックブルー 67; カラーインデックス 11075
80	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸3-(3-アミノ-3-オキソプロピル)-2-[[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]アゾ]-6-エトキシ-ベンゾチアゾリウム塩	CAS 12221-39-5; ベーシックブルー 87; カラーインデックス 11185
81	CAS 12221-40-8	C.I.ベーシックブルー 68
82	CAS 12270-14-3	C.I.ベーシックブルー 76; カルコジングブルー 2B
83	CAS 12221-31-7	C.I.ベーシックブルー 57
84	CAS 12221-34-0	C.I.ベーシックブルー 60
85	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸9-(ジメチルアミノ)-ベンゾ[a]フェノキサジン-7-イウム塩	C.I.ベーシックブルー 6; メルドラブルー
86	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[4,4,-ビス[4-ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]-1-エチルキノリニウム塩	
87	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸4-[4,4,-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]1-エチルキノリニウム塩	CAS 80989-42-0 (カチオン)
88	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[4,4-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]-3-エチル-ナフト[2,1-d]チアゾリウム塩	

表１ａ

染料＃	同定[1・4]	更なる同定及び/又は注解
89	塩化2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-1-フェニル-3-メチルキノキサリニウム	
90	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[3-(5-クロロ-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-(2H)-インドール-2-イリデン)-1-プロペニル]-1-メチル-キノリニウム塩	
91	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]アゾ]-6-メトキシ-3-メチル-ベンゾチアゾリウム塩	C.I.ベーシックブルー 54
92	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸2-[4-(ジエチルアミノ)-2-エトキシフェニル]-1-エチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	
93	メチル硫酸2-[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-1,3-ジメチルキノキサリニウム塩	
94	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン 酸2-[3-(5-クロロ-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-(2H)-インドール-2-イリデン)-1-プロペニル]-1-メチルキノキサリニウム塩	
95	C.I.ベーシックブルー 40 (PECHスルホン酸塩として試験した)	マキシロンブルー RL
96	メチル硫酸2-[[4-[エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル]アゾ]-6-メトキシ-3-メチル-ベンゾチアゾリウム塩	C.I.ベーシックブルー 41; カラーインデックス 11105; デオルレンフォーストブルー RL; バサクリルブルー X-3GL
97	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[[4-[エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル]アゾ]-6-メトキシ-3-メチル-ベンゾチアゾリウム塩	C.I.ベーシックブルー 41; カラーインデックス 11105, デオルレンフォーストブルー RL; バサクリルブルー X-3GL
98	C.I.ベーシックブルー 42 (PECHスルホン酸塩として試験した)	
99	C.I.ベーシックブルー 53	バサクリルブルー 3RL
100	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸5-クロロ-2-[5-(5-クロロ-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-1,3-ペンタジエニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム塩	
101	ベーシックブルー 142	
102	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[2-(9-エチル-(9H)-カルバゾール-3-イル)エテニル]-1-メチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	
104	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-2-フェニルエテニル]-1-メチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	
105	塩化2-[2,2-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-1-メチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	
106	ヨウ化2-[2,2-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-1-メチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	
107	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[2-(2,3-ジヒドロ-1-メチル-2-フェニル-1H-インドール-3-イル)-2-(2-メチルフェニル)エテニル]-1-メチル-ベンズ[cd]インドリウム塩	

表１ａ

染料＃	同定[1・4]	更なる同定及び/又は注解
108	4-[5-(2,3-ジヒドロ-1,3-ジメチル-2-オキソ-4(1H)-ピリミジニリデン)-1,3-ペンタジエニル]-2,3-ジヒドロ-1,3-ジメチル-2-オキソ-ピリミジニウム	
109	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[[3-[(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-イリデン]メチル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム塩	
110	＃100と同じ	
111	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)シクロヘキサンスルホン酸2-[2-[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]エテニル]-1-メチルベンズ[cd]インドリウム塩	
112	トリフルオロメタンスルホン酸3-[3-[4-[(ジメチルアミノ)フェニル]-2-ブロペニリデン]-1-メチル-2-(4-メトキシフェニル)-3H-インドリウム塩	
113	トリフルオロメタンスルホン酸3-[(2,5-ジメチル-1-フェニル-(1H)-ピロール-3-イル)メチレン]-1,2-ジメチル-3H-インドリウム塩	
114	トリフルオロメタンスルホン酸3-[(2,5-ジメチル-1-フェニル-(1H)-ピロール-3-イル)メチレン]-1-メチル-2-フェニル-3H-インドリウム塩	
115	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸2-[2-[2-クロロ-4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-1-メチルベンズ[cd]インドリウム塩	
116	＃77と同じ	
117	C.I.ベーシックバイオレット 22 (PECHスルホン酸塩として試験した)	バサクリルバイオレット RL
118	C.I.ベーシックレッド 15 (PECHスルホン酸塩として試験した)	ゼナクリルブリリアントレッド B
119	＃94と同じ	
120	＃111と同じ	
121	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-1-メチルベンズ[cd]インドリウム塩	
122	ヨウ化2-[2-[4-(ジメチルアミノ)-2-エトキシフェニル]エテニル]-1-メチルベンズ[cd]インドリウム塩	
123	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸2-[1-シアノ-4,4-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1,3-ブタジエニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム塩	

表１ｂ

染料＃	初期着色	ゲル化時間（秒）	変色		シリコーンへの溶解性[2]	変色
			２×ＧＴ後[3]	２４時間後		
1	紫色	265	脱色した	脱色した	S	＋
2	青色	290	脱色した（淡黄色）	脱色した	S	＋
3	青色	320	脱色した（淡黄色）	脱色した	S	＋
4	青色	320	脱色した（淡黄色）	脱色した	ＳＳ	＋
5	青色	245	脱色した	脱色した	S	＋
6	青色	217	脱色した	脱色した	S	＋
7	青色	250	脱色した	脱色した	I	
8	紫色	267	脱色した	脱色した	S	＋
9	紫色	305	脱色した	脱色した	S	＋
10	青色	293	脱色した	脱色した	I	
11	紫色	255	変化なし	脱色した		
12	青緑色	270	脱色した	脱色した	S	＋
13	青色	230	脱色した	脱色した	I	
14	明緑青色	288	変化なし	脱色した	I	
15	緑色	240	脱色した	脱色した	S	＋
16	青色	505	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	S	＋
17	緑色	282	部分的に脱色した	脱色した		
18	紫色	277	変化なし	脱色した		
19	紫色	284	変化なし	脱色した		
20	オレンジ色	257	部分的に脱色した	脱色した	I	
21	青色	270	部分的に脱色した	脱色した	S	＋
22	ラベンダー色	240	脱色した	脱色した	I	
23	紫色	261	脱色した	脱色した	S	＋
24	紫色	290	変化なし	脱色した		
25	青色	330	部分的に脱色した	脱色した		
26	紫色	335	変化なし	脱色した		
27	紫色	420	変化なし	脱色した		
28	紫色	330	変色した	脱色した	I	
29	オレンジ色	246	脱色した	脱色した	ＳＳ	
30	マゼンタ色	270	脱色した	脱色した	S	＋
31	オレンジ色	264	脱色した	脱色した	S	＋

表１ｂ

染料＃	初期着色	ゲル化時間（秒）	変色		シリコーンへの溶解性[2]	変色
			２×ＧＴ後[3]	２４時間後		
32	オレンジ色	333	脱色した	脱色した	S	＋
33	オレンジ色	330	脱色した	脱色した	S	＋
34	オレンジ色	240	脱色した	脱色した	S	＋
35	オレンジ色	240	脱色した	脱色した	S	＋
36	マゼンタ色	270	脱色した	脱色した		
37	マゼンタ色	600	変化なし	脱色した		
38	オレンジ色	240	変化なし	脱色した		
39	暗赤色	270	脱色した	脱色した		
40	青緑色	290	わずかに脱色した	脱色した	I	
41	オレンジ色	250	わずかに脱色した	脱色した	S	わずかに脱色した
42	マゼンタ色	317	脱色した	脱色した	S	わずかに脱色した
43	オレンジ色	240	変化なし	脱色した		
44	オレンジ色	250	脱色した	脱色した	I	
45	オレンジ色	450	変化なし	脱色した	S	わずかに脱色した
46	オレンジ色	241	脱色した	脱色した	S	わずかに脱色した
47	オレンジ色	258	脱色した	脱色した	ＳＳ	
48	マゼンタ色	260	変化なし	脱色した	S	変化なし
49	オレンジ色	227	脱色した	脱色した	S	若干
50	オレンジ色	240	脱色した	脱色した		
51	蛍光青色	246	脱色した	脱色した	S	＋
52	紫色	330	脱色した	脱色した	S	＋
53	紫桃色	313	脱色した	脱色した	S	＋
54	紫桃色	310	脱色した	脱色した	S	＋
55	紫色	326	脱色した	脱色した	ＳＳ	＋
56	紫色	332	脱色した	脱色した	ＳＳ	＋
57	紫色	310	脱色した	脱色した	ＳＳ	＋
58	青色	258	脱色した	脱色した	S	＋
59	マゼンタ色	306	脱色した	脱色した	S	
60	マゼンタ色	313	脱色した	脱色した	ＳＳ	
61	ラベンダー色	315	測定せず	脱色した	S(高度)	＋
A	黄色	270	変化なし			

表１ｂ

染料＃	初期着色	ゲル化時間（秒）	変色		シリコーンへの溶解性[2]	変色
			２×ＧＴ後[3]	２４時間後		
B	オレンジ色	290	変化なし	変化なし		
C	赤色	298	変化なし	変化なし		
D	オレンジ色	276	変化なし	変化なし		
E	赤色	212	変化なし	若干		
F	赤色	194	わずかに黒くなった	黒くなった		
G	赤色	247	変化なし	変化なし		
H	赤色	80	変化なし			
I	青色	377	変化なし	変化なし		
J	青色	237	変化なし	変化なし		
K	青色	103	変化なし			
L	青色	90	変化なし			
M	青色	81	変化なし			
N	オレンジ色	300	変化なし	わずかに脱色した		
O	ラベンダー色	235	変化なし	変化なし		
P	黄色	270	変化なし	変化なし		
Q	紫色	291	変化なし	変化なし		
77	青色	150	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
78	青色	219	脱色した	脱色した	I	
79	青色	261	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
80	青色	259	脱色した	脱色した	I	
81	紫色	256	脱色した	脱色した	I	
82	青色	236	脱色した	脱色した	I	
83	青色	266	脱色した	脱色した	I	
84	青色	290	脱色した	脱色した	I	
85	紫色	182	脱色した	脱色した	I	
86	青色	270	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
87	青色	380	脱色した	脱色した	I	
88	青色	360	ゲル化時間前に脱色した	脱色した		
89	青色	255	脱色した	脱色した	I	
90	青色	205	脱色した	脱色した	I	
91	青色	246	脱色した	脱色した	I	

表１ｂ

染料＃	初期着色	ゲル化時間（秒）	変色		シリコーンへの溶解性[2]	変色
			２×ＧＴ後[3]	２４時間後		
92	青色	267	部分的に脱色した	脱色した	I	
93	青色	232	脱色した	脱色した	I	
94	青色	240	脱色した	脱色した	I	
95	青色	220	脱色した	脱色した	I	
96	紫色	164	脱色した	脱色した	I	
97	紫色	193	脱色した	脱色した	I	
98	紫色	196	脱色した	脱色した	I	
99	青色	278	脱色した	脱色した	I	
00	青色	258	脱色した	脱色した	I	
101	青色	287	脱色した	脱色した	I	
102	青色	320	脱色した	脱色した	I	
104	緑色	252	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
105	緑色	252	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
106	青緑色	370	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
107	緑色	600	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
108	青色	290	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
109	紫色	166	脱色した	脱色した	I	
110	青色	582	脱色した	脱色した	I	
111	青緑色	368	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
112	青色	278	脱色した	脱色した	I	
113	オレンジ色	371	脱色した	脱色した	I	
114	オレンジ色	260	脱色した	脱色した	I	
115	青緑色	409	脱色した	脱色した	I	
116	青色	955	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
117	マゼンタ色	337	脱色した	脱色した	I	
118	マゼンタ色	337	脱色した	脱色した	I	
119	マゼンタ色	283	脱色した	脱色した	I	
120	青緑色	155	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
121	青色	222	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
122	紫色	204	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	
123	紫色	190	ゲル化時間前に脱色した	脱色した	I	

表１ａ及び１ｂの脚注：
[1]「染料＃」及び「同定」は染料の構造の添付の図に描かれている式に対応する。簡単のために、表１ａに示されている「染料＃」は実施例中で個々の染料を引用するために使用する。特に、カチオン染料は適切な対イオンを含み、表及び添付の図中で表示又は描かれている特定の対イオンに限定されない。同様に、アニオン染料は適切な対イオンを含み、表及び添付の図中で表示又は描かれている特定の対イオンに限定されない。カチオン染料＃77，78，80，85~88，90~92，94~95，97~98，100，102，104，107，109~111，115～121及び123をＰＥＣＨスルホネート塩として試験したが、表中に示されているCAS#又C．Ｉ．名もしくは番号は異なるアニオンと対を形成したカチオンを表してもよい。
[2]「Ｓ」は可溶性、「Ｉ」は不溶性、及び「SS」はわずかに可溶性を意味する。
[3]「２×ＧＴ」はゲル化時間の２倍の時間を意味する。
[4]「ＰＥＣＨスルホネート」は１，２，２，３，３，４，５，５，６，６，－デカフルオロ－４－（ペンタフルオロエチル）シクロヘキサンスルホネートを意味する。

表１ｂのデータは、中性染料１～50及び52～61、アニオン染料51及びカチオン染料77～123の全てが24時間以内に有意に変色することを表している。特に、染料51は蛍光染料であったものが無色の非蛍光染料に変化した。更に、これらの染料の多くはゲル化時間の２倍の時間（「２×ＧＴ」）以内のある時点で変色を示した。幾つかの染料（例えば、16，77，79，86，88，104～108，111，116及び120～123）はゲル化前に脱色したので作業時間指示剤として適するであろう。硬化時間指示剤として潜在的に適する染料には、中性染料1～10，12～13，15，17，22，23，29～36，39，42，44，46，47，49～50及び52～60、アニオン染料51、並びにカチオン染料78，80～85，87，89～102，109，110，112～115及び117～119が含まれる。

対照的に、中性アゾ染料及びアントラキノン染料を含んでなる比較用染料Ａ～Ｅ及びＧ～Ｑは硬化反応のいかなる段階においても有意に変色しなかった。比較用染料Ｆは特定の硬化段階に関係なく24時間をかけて次第に暗色になった。

実施例２

種々の染料について調製例２の無溶剤シリコーン配合物中への溶解性を調べた。ゲル化時間の２倍の時間内に顕著な変色を示した染料（実施例１におけるように観測）について、以下の手順によりシリコーンに対する溶解性を評価した。約500μｇの染料を1.5ドラム（６ml）のガラスバイアルに移し入れた。使い捨てスポイトを使用して約１mlの原料組成物Ｂ１をバイアルに移し入れ、溶液をスパチュラで約３分間混合し、次いでシリコーン液の着色に対して混合物を視覚的に試験した。樹脂の着色は、染料が組成物に可溶であるか又は非常に分散性が高いことを示す。幾つかの染料は、溶解性となるのに１～２滴（約150～300mg）のジクロロメタンを必要とし、これらを「わずかに可溶性」と分類した。組成物を着色するのに追加の溶剤を必要とした染料は「不溶性」と分類した。このデータは表１ｂに示されている。中性染料1～6，8～9，12，15，16，21，23，29～35，41，42，45～49，52～55，57～59及び61、並びにアニオン染料51は全て原料組成物Ｂ１中に少なくともわずかに可溶性であった。カチオン染料はいずれも原料組成物Ｂ１中に可溶性でなかったが、このような溶解性は、アニオンを修飾することにより、染料のカチオンを修飾すること（例えば、適切な可溶化性基を導入すること）により、又は恐らく染料のカチオンを修飾して両性染料とすることにより達成されると考えられる。

実施例３

種々のシリコーン可溶性染料を、無溶剤シリコーン配合物中の「硬化指示剤」として評価した。中性染料1～6，8～9，12，15，16，21，23，30～35，41，42，45，46，48，49，52～58及び61、並びにアニオン染料51を独立に以下の手順により評価した。約500μｇの染料を1.5ドラム（６ml）のガラスバイアルに移し入れた。これに、例えば使い捨てスポイトを使用し、約１mlの原料組成物Ｂ１を加え、溶液をスパチュラで約３分間混合し、次い

で樹脂の着色及び染料の溶解性に対して混合物を視覚的に試験した。低溶解性染料の溶解性を高めるためにわずかな量（１～２滴）のジクロロメタンを使用した。約１mlの原料組成物Ｃ１を着色した溶液に移し入れ、タイマーを始動させ、そして30秒間を要し混合棒を使用して組成物を完全に混合した。組成物を白色背景を対照として置き、次いで室温においてゲル化及び目に見える変色が起こる時間、特に変色がゲル化点前に起こるかどうか、又はゲル化時間の２倍の時間内に起こるかどうかを調べた。表１ｂに示されるデータはこれらの染料の試験したこれらの染料の殆ど全てが部分的又は全体的にゲル化点の２倍以内に変色することを示している。

実施例４

本発明の組成物に適する硬化指示性染料を選択する簡便且つ有効な方法を開発し、そして種々の染料をこの方法により評価した。染料を以下の「ペンタメチルジシロキサン試験」に従って評価した。約500μｇの染料を1.5ドラム（６ml）透明ガラスねじ蓋式バイアルに移し入れた。これに、500μｌのジクロロメタン、100μｌのペンタメチルジシロキサン、及び（Ａ）ジクロロメタン中に市販入手可能な触媒（PC075、United Chemical technology, Inc. Bristol, PAから入手可能）を25重量％含む触媒溶液25μｌ又は（Ｂ）市販入手可能な触媒溶液（PC072、United Chemical technology, Inc. Bristol, PAから入手可能）10μｌのいずれかをこの順に加えた。バイアルの蓋を締め、室温で約５秒間攪拌し、次いで溶液の脱色を観察した。５分間以内に脱色を示した染料は、実施例１の組成物中において有意に変色を示し、本発明において使用するのに適すると考えられる。下記表４ａは染料番号、染料の型、反応性試験の結果、及び表１ｂからの対応する変色結果である。表４ａのデータは、反応性試験において有意の変色を示さない染料（負の符号「－」で示されている）は本発明の組成物に適する視覚的な硬化モニター（cure monitor）としてうまく作用しないことを示し、一方、陽性の試験応答を示す染料（正の符号「＋」で示されている）は有効な硬化モニターとして作用することを示す。特に、試験された中性アントラキノン染料及びアゾ染料は全て反応性試験に合格せず、実施例１の配合物において効果のない硬化モニターであった。

表４ａ
反応性試験の結果と実施例１の結果の比較

染料番号	染料の型	反応性試験の結果	表１ｂの変色結果
1	中性	＋	＋
2	中性	＋	＋
4	中性	＋	＋
１６	中性	＋	＋
５２	中性	＋	＋
５９	中性	＋	＋
６０	中性	＋	＋
７７	カチオン	＋	＋
７８	カチオン	＋	＋
８２	カチオン	＋	＋
９１	カチオン	＋	＋
９６	カチオン	＋	＋
９７	カチオン	＋	＋
９９	カチオン	＋	＋
１０１	カチオン	＋	＋
B	中性	－	－
C	中性	－	－
D	中性	－	－
E	中性	－	－
F	中性	－	－
G	中性	－	－
H	中性	－	－
I	中性	－	－
J	中性	－	－
K	中性	－	－
L	中性	－	－
M	中性	－	－
N	中性	－	－
O	中性	－	－
P	中性	－	－
Q	中性	－	－

実施例５
原料の水素化物及び染料組成物（Ｈ５）は、ガラス容器内で0.0035重量部の番号２の染料と50重量部の調製例２の架橋剤化合物（「ＸＬ１」）を組合せ、そして混合することによ

り調製した。
原料の水素化物及び染料組成物（Ｖ５）は、ガラス容器内で0.0035重量部の番号２の染料と50重量部の調製例２のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン化合物（「ＬＭＷＰ」）を組合せ、そして混合することにより調製した。
原料の触媒組成物（Ｃ５）は、ガラス容器内で調製例２に記載の白金触媒溶液５重量部と５重量部のジクロロメタンをを組合せ、そして混合することにより調製した。
以下の手順に従って水素化物／ビニル比の異なる５つの組成物を調製し、そしてゲル化及び染料の脱色について評価した。10ｇのＶ５を、それぞれ0.20，0.30，0.40，0.50及び0.60ｇのＨ５と共に５つのガラスバイアルの各々に移し入れた。組成物を完全に混合し、0.10ｇのＣ５を各バイアルに加え、そして組成物を再び均質になるまで混合した。５分間静置した後、また約１時間静置した後に試料を試験し、ゲル化及び脱色の決定を行った。下記表３は実験番号、Ｈ５，Ｖ５及びＣ５の割合、水素化物とビニルの概算比、並びにゲル化及び／又は脱色が５及び６０分後に起こったかどうかを示す。このデータは、ゲル化は全ての組成物に対して起こったが（「＋」の符号で示されている）、完全な脱色（「＋」の符号で示されている）は、水素化物とビニルの比が約１を超えたときにだけ起こることを示している。水素化物とビニルの比が約１未満である試料は脱色しなかった（「－」の符号で示されている）。この結果は、この実施例の条件のもとでは、過剰の（すなわち、未反応の）水素化物が染料の脱色を達成するのに必要であり、また水素化物とビニルとの反応は水素化物と染料の反応で起こることを示している。

表５ａ

実験	Ｈ５(g)	Ｖ５(g)	Ｃ５(g)	水素化物：ビニル比	ゲル	脱　色	
						５分後	６０分後
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	＋	わずかに脱色	わずかに脱色
4	0.50	10.0	0.10	1.25	＋	－	－
5	0.60	10.0	0.10	1.50	＋	－	－

実施例６
以下の手順に従い、充填剤入り成形又は歯科印象材料組成物を調製した。調製例２より得た原料組成物Ｂ１及びジクロロメタンの各25重量部を225mlのSemco混合管（Technical Resin Packaging Inc., Brooklyn Park, MNから入手可能）に移し、そして振盪することにより攪拌し、充填剤入り基材組成物（Ｂ６）を調製した。0.0034ｇの染料＃77を1.2ｇのジクロロメタン中に溶かし、Semcoカートリッジに装入し、そして振盪することにより混合した。10ｇのQuso WR-55充填剤（Degussa CorP., Dublin, OHから入手可能）を前記カートリッジに装入し、そしてモデル388自動式Semkitミキサー（Technical Packaging Inc., Brooklyn Park, MNから入手可能）により５分間混合した。次いで、50.0ｇのImsil A-25充填剤（Micronized Unimen Specialty Minerals, Cairo, ILからImsil A-25マイクロクリスタリンシリカとして入手可能）を前記カートリッジに装入し、そして10分間混合した。最後に、更にＢ１及びジクロロメタンの各５ｇを前記カートリッジに装入し、そして５分間混合し、淡青色ペーストを得た。
調製例２から得た原料組成物Ｃ１及びジクロロメタンの各25重量部を225mlのSemco混合管に移し入れ、そして震盪することにより攪拌し、充填剤入り触媒組成物（Ｃ６）を調製した。8.3ｇのQuso充填剤を前記管に装入し、モデル388自動式Semkitミキサーにより５分間

混合し、次いで41.7ｇのImsil A-25を添加し、そして12分間混合した。この手順により白色ペーストを得た。
インサートによりシールされた複式バレル混合カートリッジの独立なチャンバーにほぼ等体積のＢ６とＣ６を移し入れた。前記カートリッジを手持形計量分配装置に挿入し、Kenics静的混合チップ（tip）を前記カートリッジ上に設置し、前記混合チップを通じて同時押出することにより触媒（Ｃ１）及び基材（Ｂ１）を混合した。Kenics静的ミキサーは円形パイプからなり、その中で左右に動く一連の短い螺旋素子が固定されている。中央素子の螺旋設計によって、パイプ軸の平面に横断流が生じる。この結果、２成分の半径方向での混合が達成される。Kenics静的ミキサーの流体機構の詳細な説明は、Stanley MiddlemanによるFundamentals of Polymer Processingの第327頁～第328頁に記載されている。シリコーン化合物は２成分を混合することによって反応（すなわち、架橋）し始める。
混合したペーストは硬質になり、そして約６分間以内に淡青色から青白色に変色した。
実施例７
無溶剤の充填剤入り成形又は歯科印象材料組成物を以下の手順に従って調製した。200ｇの調製例２より得た原料組成物Ｂ１、2.8ｇのSilwet L-77（OSi Specialties, Inc., Lisle, ILから入手可能）及び20ｇのQuso WR-55をRoss複式遊星形ミキサーに移し入れることにより充填剤入り基材組成物（Ｂ７）を調製した。材料を40rpmで５分間混合した。次いで、135ｇのImsil A-25充填剤をミキサーポットに装入し、そして５分間混合した。最後に、更に45.0ｇのImsil A-25充填剤をミキサーに装入し、次いで減圧下で35分間を要して混合し、白色ペーストを得た。
Rossミキサー内で調製例２から得た原料組成物Ｃ１に約0.0254ｇの染料＃２を溶かすことにより充填剤入り触媒組成物（Ｃ７）を調製した。2.62ｇのSilwet L-77及び18.7ｇのQuso WR-55をRossミキサー内に装入し、次いで40apmで５分間混合した。Imsil A-25充填剤の126ｇのアリコートを前記ミキサーに装入し、５分間混合し、次いで追加の42ｇのImsil A-25を添加し、そして減圧下40rpmで35分間混合した。この方法により青色触媒ペーストを得た。
複式バレル混合カートリッジの独立なチャンバーにほぼ等体積のＢ７とＣ７を移し入れた。前記カートリッジを手持形計量分配装置に挿入し、静的混合チップ（tip）を前記カートリッジ上に設置し、前記混合チップを通じて同時押出することにより触媒（Ｃ７）及び基材（Ｂ７）を混合した。混合したペーストはどろどろになり、そして硬質になり、約３～3.5分間で淡青色から白色に変色した。
実施例８
脱色時間及び硬化時間に及ぼす水素化物／ビニル比、ビニル／白金比及び染料濃度の可変レベルの効果を、３変量の「主複合体（central composite）」設計実験を用いることにより調べた。この種の実験は、反応性成分の効果を調べ、そして組成を最適化して実際的な有用な印象材料を調製するのに非常に有用である。
表８ａに示されるように、触媒印象材料（Ｃ８）は、表示した重量部の白金触媒（調製例１に記載したようなビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン中に2.55重量％の白金を含む溶液）、ビニルを末端基ポリジメチルシロキサン（調製例２に記載したような「ＬＭＷＰ」）、及びAerosil R202（Degussa Corp., Dublin, OHから入手可能なヒュームドシリカ）を225mlのSemco管に装入し、そしてモデル388 Semkitミキサーにより７分間混合することによって個々に調製した。基材印象材料（Ｃ８）は、表示した重量部の架橋剤（調製例２に記載したような「ＸＬ１」）、ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン「ＬＭＷＰ」、染料＃２（$CHCl_3$中に溶けた0.05w/w溶液として加えた）、及びAerosil R202を225mlのSemco管に装入し、そしてモデル388 Semkitミキサーにより７分間混合することによって同様に調製した。
複式バレル混合カートリッジの独立なチャンバーにほぼ等体積のＢ８とＣ８を移し入れ、静的混合要素を通じて押出することにより混合した。硬化パラメータはMonsanto Model R100発振ディスクレオメータを用いて決定し、表８ｂに示した。このレオメータは時間の関数としてトルクを測定する。「Ｔ５」は、トルクが最大値の５％に達するのに要する時

間である。「Ｔ９０」は、トルクが最大値の５％に達するのに要する時間である。これらの値は、それぞれ組成物の作業時間及び硬化時間に近い。
表８ｂは、各試料に対する27℃での硬化時間（Ｔ９０及びＴ５）及び脱色時間（ＢＴ）を示す。ＳｉＨ／ビニル比、ビニル／Ｐｔ比、及び染料濃度は全て、脱色時間に有意に寄与することが見出された。脱色時間及びＢＴ／Ｔ９０比を対照としてデータを検討することは特に有効である。ＳｉＨ／ビニル比は最も重要（すなわち、ＢＴに最も強い影響を及ぼす）な変量である。実験＃１，３，５，７及び13は全て1.0未満のＳｉＨ／ビニル比を有する。特に、脱色は、実験＃３（低い染料濃度及び高いビニル／Ｐｔ比を有する）においてのみ観測された。
選ばれた実験の組を検討することにより、個々の変量の効果を決定することができる。例えば、実験＃２～＃４、実験＃６～＃８、又は実験＃15～＃16を比較することによって、ビニル／Ｐｔ比を変化させることの効果を分離することができる。一般に、Ｐｔの量が増加すると、ＢＴ及びＢＴ／Ｔ９０比の双方が減少する。実験＃２～＃６、実験＃４～＃８、又は実験＃17～実験＃18を比較することによって、染料濃度の効果を分離することができる。一般に、染料濃度が増加すると、ＢＴ及びＢＴ／Ｔ９０比が増加する。
ＢＴ／Ｔ９０比は、硬化時間と脱色時間との関係を示す。硬化時間指示剤組成物は、約1.0のＢＴ／Ｔ９０比を有する材料に一般化される。約1.2を超えるＢＴ／Ｔ９０比を有する組成物はこの用途においてあまり有用でない。約1.0のＢＴ／Ｔ５比を有する組成物は有効な作業時間指示剤である。

表8 a

触媒ペースト（部）				基材ペースト（部）			
実験	触媒	ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン	Aerosil R202	架橋剤	ビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン	染料＃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

表８ｂ

実験	SiH/Si-Vi	Si-Vi/Pt	染料(g)	脱色時間(秒)	T90(秒)	T 5(秒)	脱色時間T90	脱色時間T５
1	0.82	112.4	0.00061	>10,000	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	>10,000	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	>10,000	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	>10,000	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

実施例９

以下の手順に従って実施例１及び４において評価した幾つかの染料を充填剤入り成形又は歯科印象材料組成物中に配合した。

充填剤入り触媒組成物（Ｃ９）は、0.7mlの$CHCl_3$中に溶けた0.014部の染料を、225mlのSemco管内の96.73部のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（調製例２から得た「ＬＭＷＰ」）、0.76部のSilwet L-77及び2.51部の白金触媒（「カルステット」型Ｐｔ触媒、ビニルジメチルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン中に２～３％のＰｔを含み、調製例１ａに記載のように調製されたものであって、2.0Pa・秒の粘度を有する）を含む原料触媒溶液に加えることにより調製した。10部のQuso WR-55を加え、モデル388 Semkitミキサーにより５分間混合した。60部のImsil A-25を加え、５分間混合し、次いで30部のImsil A-25を加え、更に30分間混合し、着色ペーストを得た。

充填剤入り基材組成物（Ｂ９ａ及びＢ９ｂ）を以下の手順に従って調製した。Ｂ９ａ：178部の架橋剤（「ＸＬ１」）、620部のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、11.2部のSilwet L-77及び80部のQuso WR-55を１ガロンRossミキサーに装

入し、次いで30rpmで５分間混合した。480部のImsil A-25を装入し、30rpm ５分間混合した。最後に、240部のImsil A-25を装入し、そして真空下30rpmで50分間を要して混合し、灰色がかった白色のペーストを得た。Ｂ９ｂ：66部の架橋剤（「ＸＬ１」）、231部のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、4.2部のSilwet L-77及び30部のQuso WR-55を１クォートRossミキサーに装入し、次いで40rpmで５分間混合した。179部のImsil A-25を装入し、40rpmで５分間混合した。最後に、、90部のImsil A-25を装入し、そして真空下40rpmで50分間を要して混合し、灰色がかった白色のペーストを得た。

複式バレル混合カートリッジのチャンバー内にほぼ等体積のＢ８とＣ８を入れ、静的混合要素を通じて押出することにより混合した。混合したペーストは約３～3.5分間で硬化した（硬化時間は27℃でのT90とした）。完全に脱色（染料を使用せずに調製した対照と比較した場合）するのに要する時間を脱色時間とし、下記表９ａに示した。

表９ａ

実　験	染　料	初期着色	脱色時間（80° F）
1	な　し	灰色がかった白色	ＮＡ
2	＃２	青色	４分
3	＃５３	ピンク色	５分
4	＃６０	紫色	６分
5	＃５６	ピンク色	４分
6	Ｈ	ピンク色	ＤＮＢＣ[1]
7	Ｅ	ピンク色	ＤＮＢＣ[1]
8	Ｌ	紫色	ＤＮＢ[2]
9	Ｋ	青色	ＤＮＢ[2]
10	Ｍ	青色	ＤＮＢ[2]

表９ａの脚注

[1] 90～129 分間以内に約80～90％の脱色が起ったが、試料は72時間後においても完全に脱色しなかった。

[2] 「ＤＮＢ」は脱色しなかったことを表す。

実施例10

染料２＃及び独特の初期混合色及び最終硬化色を付与するために非硬化指示性顔料を使用して幾つかの他の充填剤入り成形又は歯科印象組成物を調製した。

22.4部のSilwet L-77、356部の架橋剤（「ＸＬ１」）、1239部のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、及び0.23部の染料＃２（$CHCl_3$中の0.05w/w溶液として添加）をRossミキサーに装入し、次いで30rpmで５分間混合することにより硬化指示性基材印象材料組成物（Ｂ10）を調製した。次いで、160部のQuso WR-55を装入し、そして30rpmで５分間混合した。960部のImsil A-25を装入し、そして30rpmで５分間混合し、次いで480部のImsil A-25を装入し、減圧下30rpmで更に50分間混合し、青色基材印

象ペーストを得た。
11.2部のSilwet L-77、783部のビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、16.4部のＰｔ触媒（調製例1aに記載したようなものであるが「ＮＭＷＰ」中に希釈されたもの）、及び８部の赤色顔料（Warner-Jenkinson, St. Louis, MOから#7183 D&C Red #７カルシウムレーク（Calciumu Lake）として入手可能）又は16部の黄色顔料（Reed Spectrum, Inc., Minneapolis, MNからYellow #1604404として入手可能）のいずれかをRossミキサーに装入し、そして30rpmで５分間混合することにより触媒印象材料組成物（C10）を調製した。80部のQuso WR-55を装入し、30rpmで５分間混合した。480部のImsil A-25を装入し、そして30rpmで５分間混合し、次いで240部のImsil A-25を装入し、真空下30rpmで更に50分間混合し、桃色がかった赤色（C10a）又は黄色（C10b）の触媒印象ペーストを得た。
ほぼ等体積のC10及びB10を複式バレル混合カートリッジのチャンバー内に装入し、そして静的混合要素を通じて押出ことにより混合した。混合されたペーストは約３～3.5分間で硬化した（27℃）。C10a／B10印象ペーストの初期着色は紫色であり、約3.5分間で桃色がっかた赤色に脱色する。C10b／B10印象ペーストの初期着色は緑色であり、約3.5分間で脱色する。
実施例11
25℃及び85℃で硬化性組成物のゲル化時間及び脱色時間に及ぼすヒドロシリル化抑制剤ジエチルマレエート（ＤＥＭ）の効果を調べた。0.0034ｇの染料＃２及び約0.10ｇのジクロロメタンをガラスジャーに移し入れることにより原料の染料触媒溶液（SDC11）を調製した。約50.0ｇの原料組成物C1（調製例２から得た）をガラスジャーに移し入れ、そして均質になるまで木舌羽根により混合した。同様に、0.0034ｇの染料＃２、約0.10ｇのジクロロメタン及び約50.0ｇの原料組成物B1（調製例２から得た）をもう一つのガラスジャーに移し入れ、そして成分を木舌くぼみ羽根により混合することにより原料の染料基材溶液（SDBll）を調製した。それぞれ０，１又は５μｌのジエチルマレエートを別々の1.5ドラムのガラスバイアルに移し入れることにより種々の量のジエチルマレエートを含む３つの試料を調製した。約0.50ｇの原料溶液SDC11及び0.50ｇの原料溶液SDB11を各バイアルに移し入れ、混合棒を使用して30秒間を要して完全に混合し、そして25℃でゲル化時間及び脱色時間を調べた。
第２組の同様な試料について85℃でのゲル化時間及び脱色時間を調べた。顕微鏡用ガラススライドを85℃に加熱されたホットプレート上に載せた。それぞれ０，１又は５μｌのジエチルマレエートを別々の1.5ドラムのガラスバイアルに移し入れることにより種々の量のジエチルマレエートを含む３つの試料を調製した。約0.50ｇの原料溶液SDC11及び0.50ｇの原料溶液SDB11を各バイアルに移し入れ、混合棒を使用して30秒間を要して完全に混合し、そして１滴（約0.05ｇ）の混合物を加熱されたガラススライドに塗布した。これらの試料についてゲル化時間及び脱色時間を試験し、そして視覚的に観察した。下記表11aは添加したジエチルマレエートの量並びに25℃及び85℃でのゲル化時間及び脱色時間を示す。

表１１ａ

実験＃	ＤＥＭ (ml)	ゲル化時間 (２５℃)	脱色時間 (２５℃)	ゲル化時間 (８５℃)	脱色時間 (８５℃)
1	0	135 秒	210 秒	8 秒	12秒
2	1	1.5時間	8時間	22 秒	20秒
3	5	>>48 時間	48時間後において著しく脱色	81 秒	15秒

このデータはＤＥＭのヒドロシリル化硬化性組成物への添加によって、高温で硬化することができ且つ硬化を監視できる室温で安定な組成物が得られることを示す。ＤＥＭの濃度が増加すると、85℃においてゲル化時間よりも短い時間で脱色が起こり、それによって作業時間、ゲル化時間及び硬化時間用の潜在的指示剤が提供される。

実施例12

室温で硬化性組成物のゲル化時間及び脱色時間に及ぼす２種の追加の活性水素（プロトン）源の効果を調べた。それぞれ０，５，10又は20μｌのＤＤＬを別々の1.5ドラムのガラスバイアルに移し入れることにより種々の量のドデカノールを含む４つの試料を調製した。約0.50ｇの原料溶液SDC1及び0.50ｇの原料溶液SDB1を各バイアルに移し入れ、混合棒を使用して30秒間を要して完全に混合し、そして25℃でゲル化時間及び脱色時間を調べた。種々の量の酢酸（「ＡＡ」）を含む第２組の試料について25℃でゲル化時間及び脱色時間を調べた。それぞれ０，５，10又は20μｌのＡＡを別々の1.5ドラムのガラスバイアルに移し入れることにより種々の量の酢酸を含む４つの試料を調製した。約0.50ｇの原料溶液SDC1及び0.50ｇの原料溶液SDB1を各バイアルに移し入れ、混合棒を使用して30秒間を要して完全に混合し、そして25℃でゲル化時間及び脱色時間を調べた。

双方の実験結果を表12aに示す。

表１２ａ

実験＃	指示薬補助剤	（μｌ）	ゲル化時間（２５℃）	脱色時間（２５℃）
1	ＤＤＬ	0	１５８秒	２４４秒
2	ＤＤＬ	5	１６０秒	２４４秒
3	ＤＤＬ	１０	１６７秒	２５０秒
4	ＤＤＬ	２０	１９０秒	３１０秒
5	ＡＡ	0	１５０秒	２２０秒
6	ＡＡ	1	１５４秒	１５０秒
7	ＡＡ	5	２４０秒	１４０秒
8	ＡＡ	１０	６００秒	～１５０秒 （ごくうすい青色）

このデータはＤＤＬのヒドロシリル化硬化性組成物への添加によりゲル化時間及び脱色時間に最小限の変化がもたらされることを示す。対照的に、ＡＡの添加によって、室温でそれぞれゲル化時間がより長くなり、そして脱色時間がより短くなる。従って、変色と硬化反応との関係を調節するために本発明の組成物に補助剤を添加することができる。

実施例13

実施例９及び10において例示した硬化指示性歯科印象材料を使用して以下の実施例において硬化抑制を実証した。市販入手可能な「アクリレート」型接着剤（3M（St. Paul, MN）から入手可能なスコッチボンド（Scotchbond）多目的歯科接着剤「ＳＢＭＰ」）を顕微鏡用ガラススライドの約５mm×５mmの部分に塗布した。アクリレート型接着剤はヒドロシリル化機構により硬化する歯科印象材料の硬化をしばしば遅延させるか又は抑制することが観察された。実施例10から得た紫色の歯科印象ペーストは、静的ミキサーを通じて押出し、そしてＳＢＭＰによりコーティングされた部分を含む前記スライドの大部分に塗布した。印象材料の大部分は約3.5分間以内に紫色から赤桃色に変色した。しかしながら、特に、予めＳＢＭＰによりコーティングされた部分は紫色のままであった（この部分が完全に硬化しなかったことを示す）。同様な結果を組成物C10b/B10（実施例10から）及び実施例９の実験２について得た。

実施例17において説明するのと同様な２液型（青色触媒及び白色基材）硬化指示性印象パテを２組の混合条件のもとで評価した。触媒及び基材パテのそれぞれ約５ｇを、均一な青色ペーストが得られるまで、ビニル手袋を着用した手により混合した。ペーストを球状に丸め、そして硬化させた。触媒と基材組成物の第２の比較用混合物をラテックス手袋を使用して調製した。ラテックス手袋は、しばしばヒドロシリル化機構を通じて硬化する歯科印象材料の硬化を遅延させるか又は抑制することが知られている。この材料の球も硬化させた。

双方の球とも大部分が硬化した。ビニル手袋を使用して混合された試料は白色の均一試料

に脱色した。しかしながら、ラテックス手袋を使用して混合された試料は、青色と白色の縞の入った外観を呈した。この縞は、ラテックス手袋による汚染物を原因とする不完全な硬化を示すものと考えられる。

実施例14

150部の2.0Pa・秒の粘度を有するビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、4.1部のオルガノヒドロシロキサン架橋剤（PS 122.5、United Chemical Technology, Inc., Bristol, PAから入手可能）、及び30部のImsil A-25充填剤を混合することにより原料の印象基材ペースト（B14）を配合した。

染料Ｍの原料溶液は、0.05部の染料を0.87部のトルエンに溶かすことにより調製した。染料＃２（DS14）の原料溶液は0.05部の染料＃２を1.74部のトルエンに溶かすことにより調製した。更に、染料＃２（DP14）の原料ペーストは、５部の染料及び５部のAerosil R976ヒュームドシリカを三本ロール練り機を使用して90部の1.0Pa・秒の粘度を有するビニルジメチルを末端基とするポリジメチルシロキサン（OSi Specialties Inc., Danbury, CTから入手可能な「Ｖ ＬＭＷＰ」）中に分散させることにより調製した。クロロ白金酸（$H_2PtCl_6・6H_2O$、「ＣＰＡ」）触媒は、0.04部のＣＰＡを0.79部のイソプロパノールに溶かすことにより調製した。

硬化指示性配合物は、100ppmの染料（ＬＭＷＰに基づく）及び30ppmのＰｔ（ＬＭＷＰに基づく）とするのに十分な量の染料及び触媒を30.7部の基材ペースト（B14）に加え、そして手で混合することにより調製した。配合物について表14aに示されるようなゲル化点、硬化点及び脱色点を監視した。

表１４ａ

実験	染　料	ゲル化点	硬化点	脱色点
1	Ｍ	70～80　分	180～240 分	ＤＮＢ[1]
2	＃２[2]	＞ 300　分	＜ 1200 分	ＰＢ[3]
3	＃２[4]	＞ 300　分	＜ 1200 分	ＰＢ

[1] 「ＤＮＢ」は72時間後においても脱色しなかったことを表す。

[2] トルエン溶液（ＤＳ14）として。

[3] 「ＰＢ」は部分的な脱色が起ったことを表す。

[4] 分散ペースト（ＤＰ14）として。

特に、比較用染料Ｍは硬化反応が開始した後の72時間にわたって脱色を示さず、一方、染料＃２はこの好ましくない組成物中で部分的な脱色を示した。

実施例15

以下の変更を加えて上記実験を繰り返した：１）染料濃度をＬＭＷＰに基づいて200rpmに増加させた；２）0.10部のＣＰＡを0.79部のイソプロパノールに溶かすことによりＣＰＡ原料溶液を調製した；及び３）15.3部の印象ペースト当たり0.15部のSilwet L-77界面活性剤を表示した実験番号に加えた。配合物について表15aに示されるようなゲル化点、硬化点及び脱色点を監視した。

表１５ａ

実　験	Silwet	染　料	ゲル化点	硬化点	脱色点
1	なし	M	120 分	＜ 1320 分	ＤＮＢ[1]
2	あり	M	＞ 420　分	＜ 1320 分	ＤＮＢ
3	なし	＃２[2]	＞ 1440 分	＜ 2880 分	ＤＮＢ
4	あり	＃２[2]	230 分	＜ 1320 分	230 分

[1] ＤＮＢは72時間後においても脱色しなかったことを表す。
[2] トルエン溶液（ＤＳ14）として。

Silwet及び染料＃２（実験４）を含む組成物は脱色を示し、一方、Silwet及び比較用染料Ｍ（実験２）を含む組成物は脱色しなかった。

実施例16

原料溶液（C16A）は、400部の2.0Pa・秒の粘度を有するビニルジメチルを末端基とするポリ（ジメチルシロキサン）（「ＬＭＷＰ」）を11部のＰｔ触媒（調製例1aから）と組み合わせることにより調製した。原料触媒溶液（C16S）は、400部の2.0Pa・秒の粘度を有するビニルジメチルを末端基とするポリ（ジメチルシロキサン）（「ＬＭＷＰ」）を11部のＰｔ触媒（調製例1a）及び８部のSilwet L-77界面活性剤と組み合わせることにより調製した。原料基材溶液（B16）は、12.5部のオルガノヒドロシロキサン架橋剤（「ＸＬ１」）を0.25部の１，１，３，３，－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン抑制剤（「ＤＶＴＭＤＳ」）と組み合わせることにより調製した。0.04部のDP14を20部の触媒溶液C16A又はC16Sに加えた。合成又は無機充填剤を表16aに従って加え、印象材料ペーストを調製した。これらのペーストは、2.55部の基材原料溶液B16を加え、そして120秒間混合することにより硬化させた。各実験に対する初期着色、ゲル化時間、硬化時間及び脱色時間を表16aに示す。

表１６ａ

実験[1]	充填剤[2]、部	色	ゲル化時間	硬化時間	脱色時間
１Ａ	なし	青色	6.5 分	9分	9分
１Ｓ	なし	青色	6.5 分	9分	9分
２Ａ	Imsil, 4	青灰色	6.5 分	9分	＞20分
２Ｓ	Imsil, 4	青色	6.5 分	9分	9分
３Ａ	Vicron, 4	青色	6.0 分	9分	9分
３Ｓ	Vicron, 4	青色	6.0 分	9分	9分
４Ａ	タルク, 4	青灰色	6.0 分	9分	＞15分
４Ｓ	タルク, 4	青色	6.0 分	9分	12分
５Ａ	アルミナ, 4	青色	5.0 分	8分	8分
５Ｓ	アルミナ, 4	青色	6.0 分	9分	9分
６Ａ	Quso, 2	青色	5.0 分	7分	7分
６Ｓ	Quso, 2	青色	5.0 分	7.5分	7.5分
７Ａ	Aerosil R976, 1	青緑色	5.0 分	7分	＞20分
７Ｓ	Aerosil R976, 1	青色	5.0 分	7分	7分
８Ａ	Cabosil M5, 1	緑色	4.0 分	6分	＞20分
８Ｓ	Cabosil M5, 1	青色	4.5 分	6.5分	6.5分

表16ａの脚注：

[1] 「Ａ」を付した実験番号は触媒原液Ｃ16Ａを含み、一方、「Ｓ」を付した実験番号は触媒原液Ｃ16Ｓを含む。

[2] 「Quso」はQuso WR-55である。「Cabosil M5」は親水性ヒュームドシリカ（Cabot Corp., Tuscola, ILから入手可能）である。「Imsil 」はImsil A-25である。「Vicron」は、Vicron 45-3 炭酸カルシウム（Pfizer, Inc., New York, NYから入手可能）である。「タルク」はBeaverwhite 200 含水ケイ酸マグネシウム（Cyprus Industrial, Inc., Englewood, COから入手可能）である。「アルミナ」はA208 水和酸化アルミニウム（R. J. Marshall, Inc., Southfield, MIから入手可能）である。

概して、Silwet L-77の含有は、硬化時間又は脱色時間のいずれにも影響をおよぼさないように見受けられた。特に、特定の充填剤の含有は、ペーストの初期着色及び脱色時間の双方に影響を及ぼすようであった。着色及び脱色時間に影響を及ぼす充填剤に関して、その効果はSilwet L-77により逆になる場合がある。

実施例17

硬化指示性パテ触媒及び基材印象材料は、以下の成分を１ガロンRossミキサー内で混合することにより調製した：

表１７ａ

成　分	触　媒（部）	基　材（部）
ＬＭＷＰ	５．８０	５．００
ＨＭＷＰ[1]	１３．６０	１１．７０
Ｐｔ触媒[2]	０．６０	－
架橋剤[3]	－	３．１０
鉱油[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
染料＃２	－	０．００６

表17ａの脚注：

[1] 「ＨＭＷＰ」は60Pa・秒の粘度及び約60,000ｇ／モルの分子量を有するビニルを末端基とするポリ（ジメチルシロキサン）である。

[2] 調製例１ａから。

[3] 「架橋剤」は約50～70mPa・秒の粘度及び約0.13%の活性水素を有するメチルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー（「ＸＬ２」）である。

[4] 「鉱油」はKaydol™ホワイト鉱油（USP グレード、Witco Chemical Corp., Conneborne Div., Chicago, ILから入手可能）である。

触媒及び基材パテ印象材料ペーストを混合し、27℃においてＴ５＝127秒；Ｔ＝９０＝190秒；及び脱色時間＝292秒の硬化指示性配合物とした。

実施例18

Silwetを含まない印象材料の調製

印象材料触媒及び基材ペーストは、以下の成分を混合することにより調製した：

表１８ａ

成　分	触媒の部数	基材の部数
ＶＬＭＷＰ	８３．１	５１．２
Ｐｔ触媒[1]	３．０４	－
架橋剤[2]	－	３４．１２
ＤＶＴＭＤＳ	－	０．０７
Vicron 45-3	１０７．５	１０８．５
Quso WR-55	６．１	７．１
染料＃２	０．０１４	－

表18ａの脚注：

[1] 調製例１ａから。

[2] 「ＸＬ２」

触媒及び基材ペーストを複式バレルシリンジの別々のバレル中に装入し、そして静的混合要素を通じて押出した。材料は、27℃においてＴ５＝129秒；Ｔ９０＝160秒；及び脱色時間＝240秒を有していた。

実施例19

大きさが小さくなる構造用研磨金型（size-reduced structural abrasive mold）の製造

原料触媒及び基材溶液は、大きさが小さくなる金型の製造において使用するため、以下の成分を混合することにより調製した：

表１９ａ

成　分	触　媒（部）	基　材（部）
LMWP	１３２５	１０１０
HMWP	６６７	６６７
Ｐｔ触媒[1]	8	－
架橋剤[2]	－	３２０
DVTMDS	－	3
VMP Naphtha	２０００	２０００

表19ａの脚注：

[1] 調製例１ａから。

[2] 「ＸＬ２」

触媒及び基材溶液を混合し、そして平坦な構造があるダイに注入した。この系は、溶剤が蒸発しないように密封した。３時間後に材料は硬化し、そして約15分間にわたって青色から透明に変色した。この時点で硬化した試料をダイから取り出し、そして溶剤を蒸発させ、元のダイ体積の50％に大きさが小さくなった金型が形成された。

実施例20

原料触媒樹脂溶液（C20）は、190部のＶＬＭＷＰ、4.72部の調製例1aから得た白金触媒及び3.30部のSilwet L-77を混合することにより調製した。原料基材樹脂溶液（B20）は、193部のＶＬＭＷＰ、0.21部のジビニルテトラメチルジシロキサン、98.82部のＸＬ２及び4.95部のSilwet L-77を混合することにより調製した。原料染料ペースト（DP20）は、三本ロール練り機を使用して83部のＶＬＭＷＰ、12部のQuso WR-55及び５部の染料＃２から調製した。印象材料触媒ペーストは、90部のC20、10部のQuso WR-55、100部のImsil A-25及び任意に0.30部のDP20を混合することにより調製した。印象材料基材ペーストは、90部のB20、10部のQuso WR-55、100部のImsil A-25及び任意に1.5部のピンク色又は黄色の蛍光顔料（Aurora Pink AX-11又はSaturn Yellow AX-17、DAY-GRO Color Corp., Cleveland, OHから入手可能）を混合することにより調製した。硬化性印象ペーストは、触媒及び基材ペーストを複式バレルシリンジの別々のバレル内に装入し、そして静的ミキサーを通じて押出した。

初期及び最終着色は、カラーコンピューター／分光光度計装置（拡散光源を有するMilton Roy Diano Match Scan IIダブルビーム分光光度計）を使用して決定した。測定は、直径25mmの試料面を用い、そして正反射を伴って行った。印象材料の厚さ３mmのスラブの表面色を測定し、そしてＣＩＥ $L^*A^*B^*$ 表色系（"Principles of Color Technology", Billmeyer & Saltzman,第２版、1981に記載）で記録した。この系は、赤色を表す正のＸ軸、緑色を表す負のＸ軸、黄色を表す正のＹ軸、青色を表す負のＹ軸、及び50に原点を有するゼロ（黒色）から100（白色）にわたるＺ軸を有する３次元色空間に基づく。

表２０ａ

実験#	染　料	顔　料	組成物の初期着色	硬化後の組成物の最終的な着色
1	なし	なし	灰色がかった白色	灰色がかった白色
2	＋	なし	青色	灰色がかった白色
3	なし	ピンク色	ピンク色	ピンク色
4	＋	ピンク色	紫色	ピンク色
5	なし	黄色	黄色	黄色
6	＋	黄色	緑色	黄色

表２０ｂ

実験＃	初期L* A* B* 色（混合直後）	最終L* A* B* 色（硬化後）	染料を含む試料と染料を含まない対照試料の間の最終的な色差（ΔE*）[1]	初期色と最終色の間の色差（ΔE*）
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

表20ａ及び20ｂの脚注：

[1] 「ΔE*」は$[(L_1^* - L_2^*)^2 + (A_1^* - A_2^*)^2 + (B_1^* - B_2^*)^2]^{1/2}$（式中、$L_1^*$ A_1^* B_1^* 及びL_2^* A_2^* B_2^* は比較される試料の色である）である。一般に、約３ΔE*単位未満の差がある色同士は人間の目により容易に区別できない。

この実験は、染料の完全な脱色が組成物が反応し硬化するのと同時に起こることを示す。このことは、染料＃２を含む試料と染料＃２を含まない試料の最終着色を比較することにより示される。例えば、実験＃１と実験＃２との最終着色の差は約0.71ΔE*単位である。この小さな色差は、人間の目により識別できる程度をはるかに下回る。同様に、実験３と４及び実験５と６を比較すると、人間の目により容易に識別できる程度を下回るΔE*単位を得る。

この実験は、硬化指示性染料を含む試料中で容易に観察できる識別できる変色が起こることも示す。実験１、３及び５はいずれの硬化指示性染料も含まず、硬化過程の結果として変色しなかった（これらの実験のΔE*値はそれぞれ0.23, 0.24及び0.08であった）。実験２、４及び６はそれぞれ硬化指示性染料を含む。特に、これらの実験は、試料が硬化すると同時にかなり変色することを示す（それぞれ15.27, 16.70及び16.17）。歯科印象材料にとって、染料により示される変色の量は、人間の目により識別できる変化量であればよい。印象材料は、上記のように試験した場合に硬化によって少なくとも５ΔE*単位の変色を示すことが好ましい。印象材料は、硬化によって少なくとも10ΔE*単位の変色を示すことがより好ましい。印象材料は、硬化によって少なくとも15ΔE*単位の変色を示すことが最も好ましい。

図１は、実験２，４及び６における硬化時間の関数としてのΔE*単位をグラフで表したものである。これらのプロットを得るために、試料を混合し、そして分光光度計内に入れた。初期着色のスキャンを得（1.25分間以内）、そして対照色として使用した。材料が硬化すると共に追加のスキャンを行い、そして最初のスキャンと比較した。色差（ΔE*）

を追加のスキャンのそれぞれについて算出し、そしてプロットした。表20cはこれらのスキャンの生データを含む。図１に示されるように、これらの試料について変色（初期着色から最終着色）は非常に顕著に表れ、そして非常に短時間の間に起こった。特に、各試料の変色は材料のゲル化点と一致した。従って、顕著な急速な変色は、材料の硬化時間の非常に良好な指標である。実験２，４及び６のＴ９０はそれぞれ5.28，5.37及び5.20分間であり、この時間は色が最終着色の３ΔＥ*単位以内にまで変色する時間である。更に、初期着色から３ΔＥ*単位変色する時間は、実験２，４及び６におけるＴ５にほぼ相当し、それぞれ3.8，3.9及び3.9分間であった。このことは、一つの配合で作業時間及び硬化時間の双方が有効であることを示す。

表２０ｃ

時間（分）	実験２（ΔＥ*）	実験４（ΔＥ*）	実験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

実施例21

原料触媒樹脂溶液（C21）は、2928部のＬＭＷＰを72部の調製例1aから得た触媒と混合す

ることにより調製した。硬化指示性触媒ペーストは、295部のC21、4.5部の表21に記載の界面活性剤又は湿潤剤、30部のQuso WR-55、300部のImsil A-25及び0.96部の原料溶液DP20を複式遊星形Rossミキサー内で混合することにより調製した。基材印象ペースト（B21）は、465部のV ＬMWＰ、195部のXL２、1.0部のDVTMDS、60部のAerosil R976及び780部のImsil A-25を複式遊星形Rossミキサー内で混合することにより調製した。触媒及び基材印象ペーストを複式バレルシリンジの別々のバレル内に装入し、静的混合末口を通じて押出し、そして硬化による変色を視覚的に監視した。結果を表21に示す。

表２１

実　験	湿潤剤	初期着色	硬化後の色
1	なし	灰色	灰色
2	Neodol®1-9[2]	青色	灰色がかった白色
3	Carbowax®[3]	青色	灰色がかった白色
4	Triton X102[4]	青色	灰色がかった白色
5	Fluorad FC170C[5]	青色	灰色がかった白色
6	Fluorad FC430[5]	青色	灰色がかった白色
7	二塩基エステル[6]	青色	灰色がかった白色

[1] 「初期着色」は触媒印象ペーストの色である。

[2] Shell Chemical Co., Houston, TX から入手可能。

[3] Sentry®ポリエチレングリコール 400 (Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc., Danbury, CT から入手可能）。

[4] Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA から入手可能。

[5] 3M Co., St. Paul, MNから入手可能。

[6] ジメチルグルタレート、ジメチルアジペート及びジメチルスクシネートの混合物であって、E. I. duPont deNemours, Wilmington, DEから入手可能。この印象材料ペーストは上記のようにSemkit 388ミキサーを使用して調製した。

上記実施例は、種々の界面活性剤又は湿潤剤が本発明の充填剤入りの組成物に使用できることを示す。実験＃１の充填剤入りの組成物は、湿潤剤を含む実験２から７におけるように最初に「青色」を示さなかった。湿潤剤を含む組成物は全て硬化によって容易に識別できる変色を示した。

実施例22

種々の染料の還元電位及び分光データ

サイクリックボルタンメトリーによる還元電位：有機溶剤中での電位差の基礎的な理論、フェリセニウム塩及びコバルティセニウム塩による参照電圧測定の好ましい方法、及びこのような測定を行うためのサイクリックボルタンメトリーの使用を検討するために、J.J. Lagowskiにより編集された"The Chemistry of Nonaqueous Solvents"、第I巻（1966）及び第IV巻（1976）、Academic Press, NY、特に第I巻のH. Strehlowによる第159頁の"Electrode Ptentials in Non-Aqueous Solvents"と題された章及び第IV巻のM. Rumeauによる第90から96頁の"Redox Systems in Nonaqueous Solvents"と題された章を引用によりここに含めることにする。

前記記載に基づき、乾燥した99%アセトニトリル－１％トリフルオロエタノール（体積％）中に溶けたテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの0.10モル濃度溶液中に約0.0100モルの染料を含む溶液を調製した。還元電位は、飽和カロメル電極について負の値の方向に20Ｖ／秒のスキャン速度で測定し、そしてピーク電位として記録した。
他の電極/電位スケールへの変換は、表22に示されるようにコバルティセニウム塩及びフェリセニウム塩の還元電位の測定値を用いることにより行うことができる。この手順は、溶剤系における適度な変更を調整することが溶解性のような実験的因子を必要とする場合にも適用できる。このようにして得られた還元電位を表22に示す。本発明に使用するのに好ましい硬化指示性染料は-0.80よりも大きい還元電位を有する。より好ましい硬化指示性染料は０～-0.80の間の還元電位を有する。
分光測定：サイクリックボルタンメトリー用に調整した染料溶液を、乾燥した分光等級のアセトニトリル中に0.000050モル濃度に希釈し、そしてPerkin-Elmer No. 330分光光度計を使用し、それらのスペクトルをシリカセル内で200から800nmにわたって測定した。極大吸光度が3.0を越えた場合には、更に５倍希釈して0.000010モル濃度とした。表22には、ナノメートル（nm）単位での吸収極大波長（λ_{max}）及び吸光度がその極大値の半分に減少する波長（それぞれ短波長及び長波長）が示されている。後者はピークの幅及び形状をあらわす役割を果たす。「モル吸光係数」は「モル吸光度」（ε）とも称され、染料の濃度で補正された測定した吸光度である。構造が明らかになっていない市販の染料の場合には、モル濃度を計算するために475の呼称分子量を用いた。ある場合、特に純度が低い試料No. 55の場合には、真のモル吸光係数は記載されている値よりも比例して大きいであろう。スペクトロホトメトリーにおいて慣例となっているように、モル吸光係数の常用対数も表22に示す。

表２２

試料No.	サイクリックボルタンメトリーによる 還元電位	可視吸収極大波長 (nm) λ_{max}	モル吸光係数	可視吸収極大波長の半波長(nm) $\lambda'_{1/2}$	$\lambda''_{1/2}$	Log ε
2	-0.73	645	31,300	587	703	4.50
5	-1.01	607	14,700	536	667	4.17
6	-0.98	602	15,200	535	663	4.18
11	-0.97	532	9,200	464	593	3.97
14	-0.5	675	26,600	617	731	4.42
15	-0.55	687	32,000	630	740	4.51
16	-0.95	612	16,800	544	673	4.23
17	-0.87	660	3,800	591	724	3.57
19	-0.96	476	2,400	—	580	3.37
21	-0.29	525	1,700	—	641	3.22
23	-0.9	547	1,800	—	621	3.26
34	-0.99	374	3,600	338	418	3.56
43	-0.24	488	15,200	437	525	4.18
46	-0.86	479	27,000	438	512	4.43
48	-0.61	498	26,700	459	533	4.43
51	-1.26	588	178,200	570	605	5.25
52	-0.49	638	113,900	593	667	5.06
53	-0.78	532	125,800	498	552	5.10
54	-0.67	560	54,800	509	586	4.74
55	—	661	>5,000	600	703	>3.7
56	-0.71	542	114,200	508	562	5.06
58	-0.61	627	73,700	583	655	4.87

表２２

試料No.	サイクリックボルタンメトリーによる 還元電位	可視吸収極大波長 (nm) λ_{max}	モル吸光係数	可視吸収極大波長の半波長(nm) $\lambda'_{1/2}$	$\lambda''_{1/2}$	Log ε
59	-0.63	543	68,900	509	566	4.84
60	-0.97	527	112,200	472	576	5.05
61	−	546	1,900	−	621	3.27
77	-0.50	639	176,000	609	663	5.25
A	-1.20	391	16,100	331	443	4.21
B	-1.04	472	13,800	375	515	4.14
D	-1.09	483	15,600	383	530	4.19
E	-0.93 -1.35	514	15,300	432	562	4.19
F	-0.89, -1.4	501	21,100	434	545	4.33
G	-0.88, -1.23	508	25,300	449	553	4.40
I	-1.15	593, 600	11,900, 13,900	555	658	4.08, 4.14
K	-1.19	590, 636	15,800, 18,600	555	653	4.20, 4.27
L	-0.82	581	7,000	509	635	3.85
コバルティセニウムヘキサフルオロホスフェート（対照）	-0.939					
フェリセニウムヘキサフルオロホスフェート（対照）	+0.453					

実施例23

原料触媒ペーストは、Rossミキサー内で33部の白金触媒（調製例1a）、1449部の2.0Pa・秒の粘度を有するビニルを末端基とするポリジメチルシロキサン（「ＬＭＷＰ」）、180部のQuso WR-55を組み合わせ、そして30rpmで10分間混合することにより調製した。1320部のImsil A-25を装入し、そしてrpmで70分間混合した。1320部のImsil A-25を装入し、真空下30rpmで70分間混合した。18部のSilwet L-77を装入し、そして真空下30rpmで35分間混合し、触媒ペーストC23を調製した。

基材ペーストは、表23に示されるように表示の部数の染料を3.3部のSilwet L-77に加えることにより調製した。Silwet/染料混合物を、136部のＬＭＷＰ、54部のオルガノ水素ポリシロキサン（XL2）及び0.17部の１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンの混合物に加え、そして激しく振盪した。180部のこの混合物及び22.5部のQuso WR-55をRossミキサーに装入し、そして40rpmで10分間混合した。173部のImsil A-25を装入し、そして真空下40rpmで70分間混合し、青色の基材ペースト－BXXを得た。これらのペーストを複式バレルシリンジの別々の内に入れ、そして脱色及び硬化特性を評価した。

表２３

実験	染　料	染料の部数	硬化指示剤の結果
1	CMDI-TMHE	0.042	硬化点で脱色
2	CMDDI	0.038	硬化点で脱色
3	CMDI-CI	0.090	硬化点で脱色
4	CDHI	0.080	硬化点で脱色
5	CMDI-OH	0.024	配合物中に溶解せず
6	CDI	0.022	硬化点で脱色
7	CMDI-TMS エーテル	0.043	硬化点で脱色
8	TC-Bu2	0.040	硬化点前に脱色
9	TC-Et3	0.040	硬化点前に脱色
10	S,N- 化合物	0.040	配合物中に溶解せず
11	CMDI-PIV *	0.040	硬化点で脱色

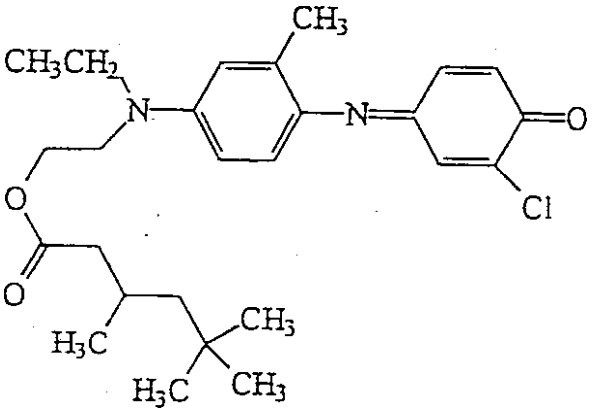
＊実験＃11において Silbond®3000MST-Mフィルター（Quarzwerke GmbH, Freschen, Germanyから入手可能）をImsil の代わりに基材ペース中に使用した。

化合物３～11は実施例４の手順に従って試験した。これらは実施例４において定義したように脱色した。

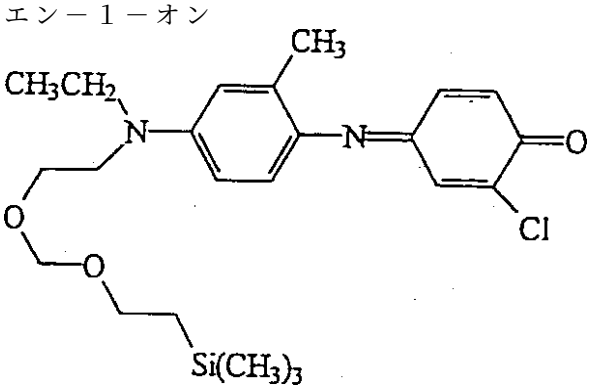
ＣＭＤＩ－ＴＭＨＥ

実施例２３＃１

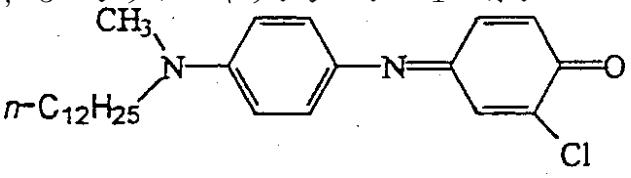
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（Ｎ－エチル－Ｎ－（２－（３，５，５－トリメチルヘキサノキシ）エチル）アミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサンジエン－１－オン



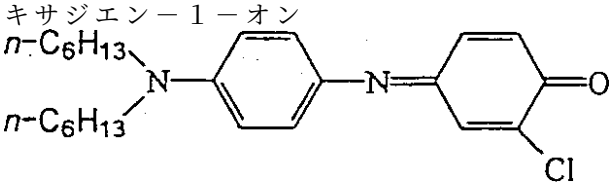
ＣＭＤＩ－ＴＭＳエーテル
実施例２３＃７
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（Ｎ－エチル－Ｎ－（３，５－ジオキサー７－（トリメチルシリル）ヘプチル）アミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサンジエン－１－オン



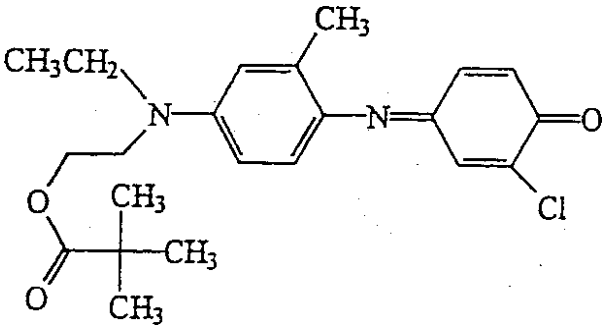
ＣＭＤＩ－ＴＭＳエーテル
実施例２３＃２
２－クロロ－４－［［４－（Ｎ－ドデシル－Ｎ－メチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサンジエン－１－オン



ＣＤＨＩ
実施例２３＃４
２－クロロ－４－［［４－（ジヘキシルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン



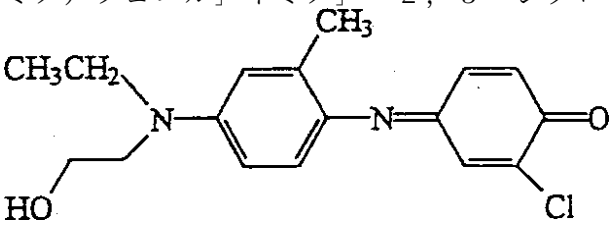
ＣＭＤＩ－ＰＩＶ
実施例２３＃１
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（Ｎ－エチル－Ｎ－（２－ジメチルプロプリオノキシ）エチル）アミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン



ＣＭＤＩ－ＯＨ

実施例２３＃５

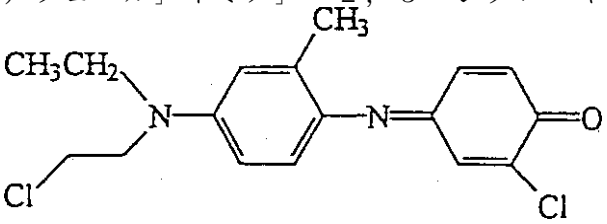
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（Ｎ－エチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン



ＣＭＤＩ－ＣＩ

実施例２３＃３

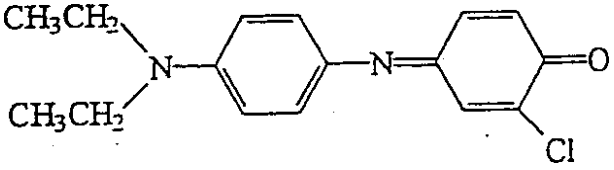
２－クロロ－４－［［２－メチル－４－（Ｎ－エチル－Ｎ－（２－クロロエチル）アミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン



ＣＤＩ

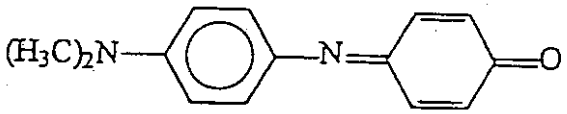
実施例２３＃６

２－クロロ－４－［［４－ジエチルアミノ）フェニル］イミノ］－２，５－シクロヘキサジエン－１－オン

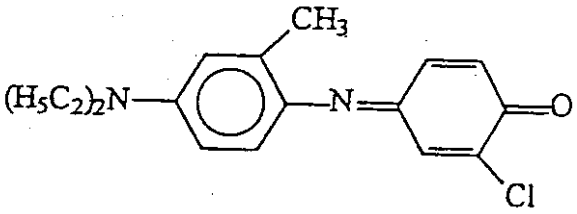


本発明の範囲及び真意から逸脱することなく本発明の種々の改良及び変更が当業者により明らかになるであろうし、また本発明はここに記載した例示的な態様に限定されると解釈されるべきではない。

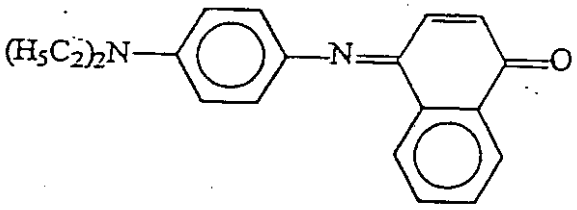
（染料＃１）



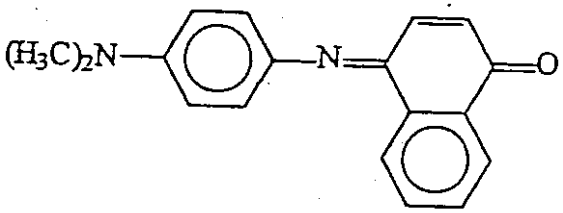
（染料＃２）



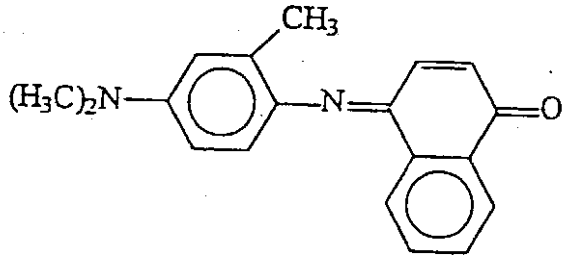
（染料＃３）



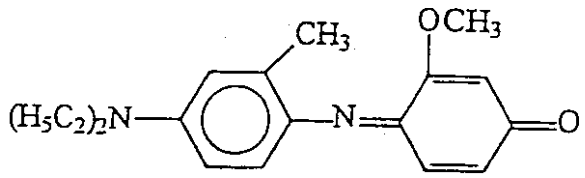
（染料＃４）



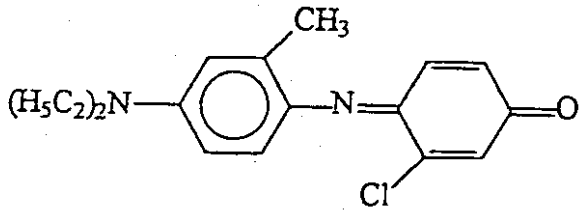
（染料＃５）



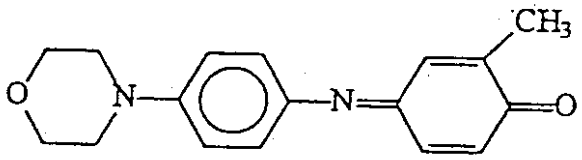
（染料＃６）



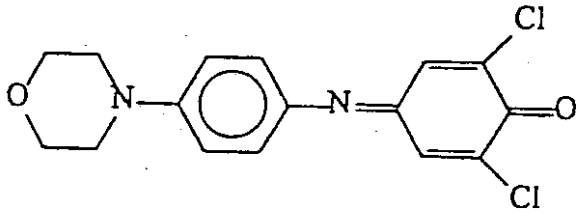
（染料＃７）



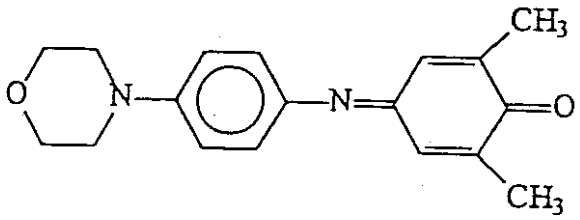
（染料＃８）



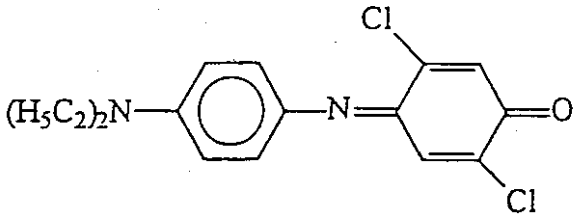
（染料＃10）



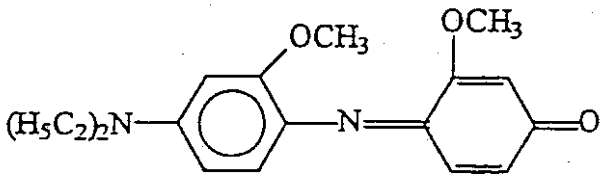
（染料＃11）



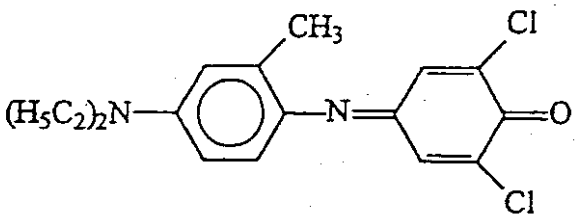
（染料＃12）



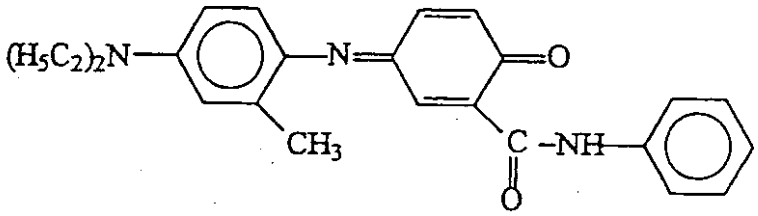
（染料＃13）



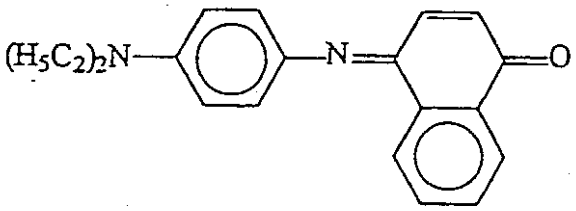
（染料＃14）



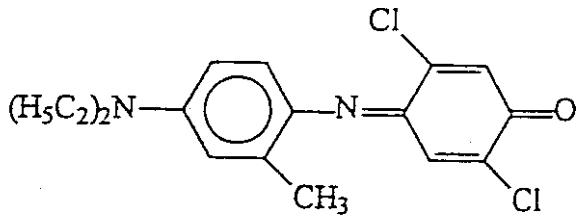
（染料＃15）



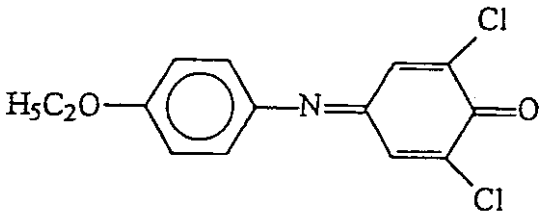
（染料＃16）



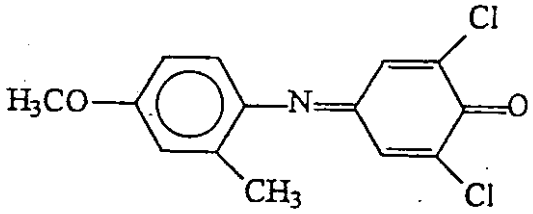
（染料＃17）



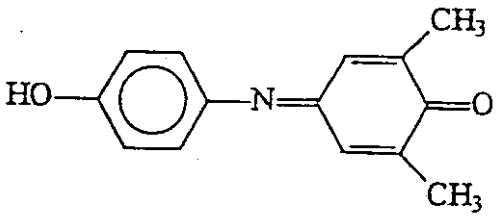
（染料＃18）



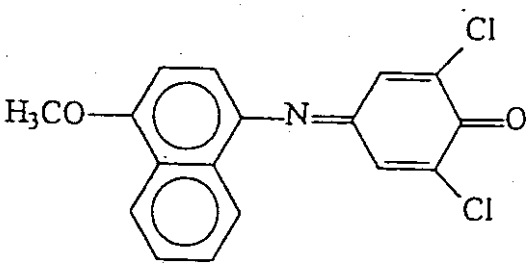
（染料＃19）



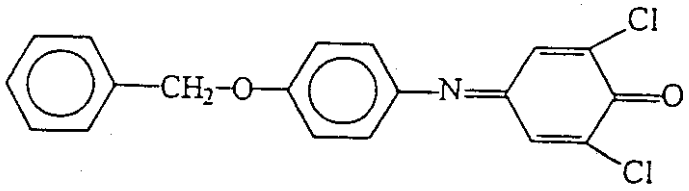
（染料＃20）



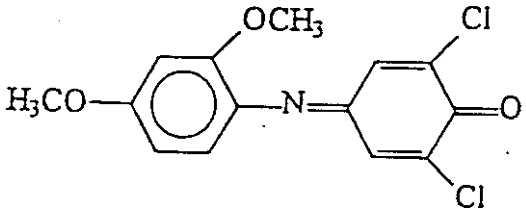
（染料＃21）



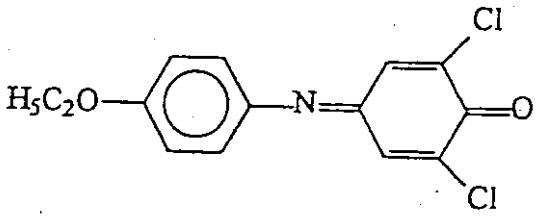
（染料＃22）



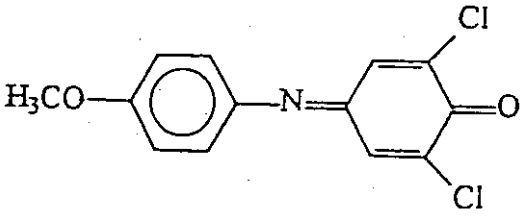
（染料＃23）



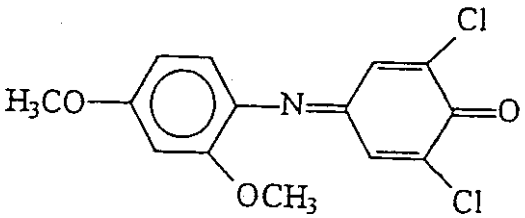
（染料＃24）



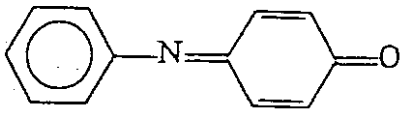
（染料＃26）



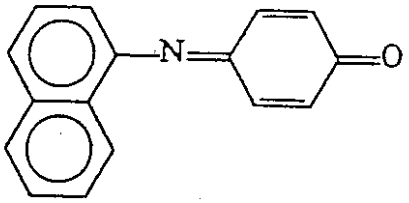
（染料＃27）



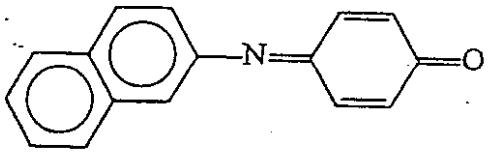
（染料＃29）



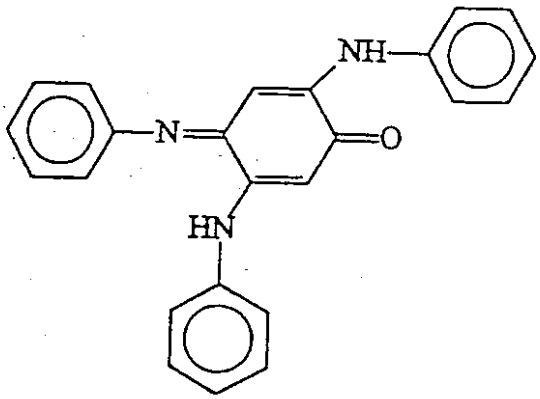
（染料＃30）



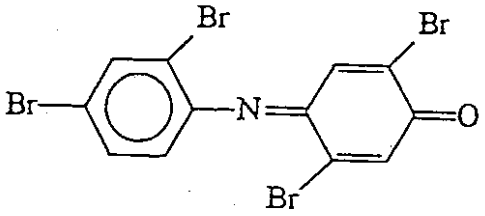
（染料＃31）



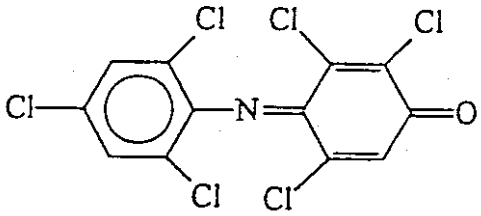
（染料＃34）



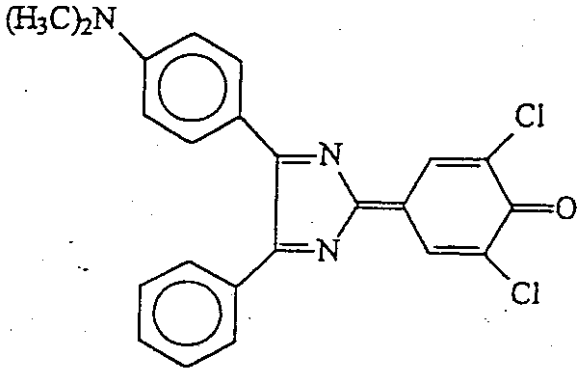
（染料＃37）



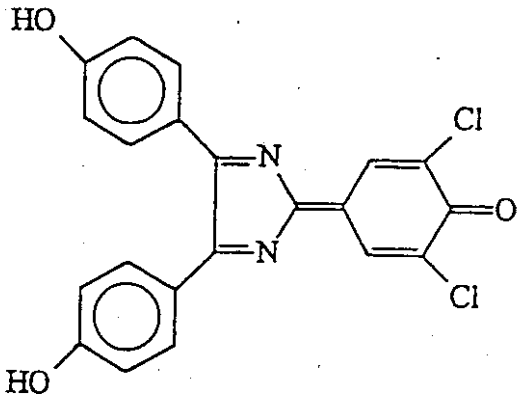
（染料＃39）



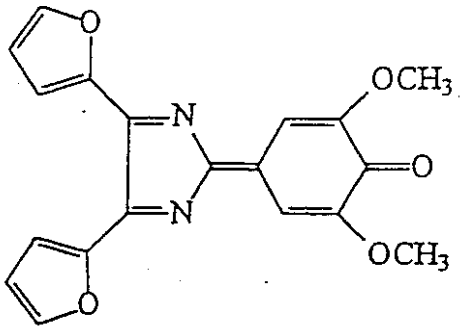
（染料＃40）



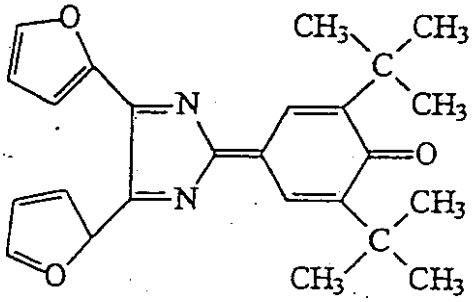
（染料＃41）



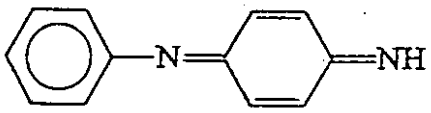
（染料＃42）



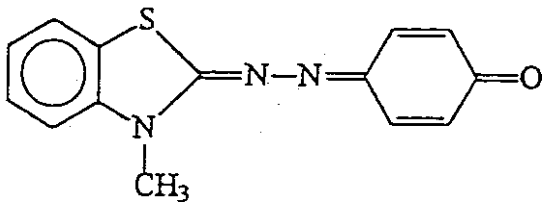
（染料＃43）



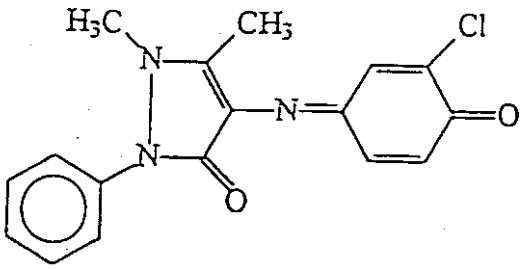
（染料＃44）



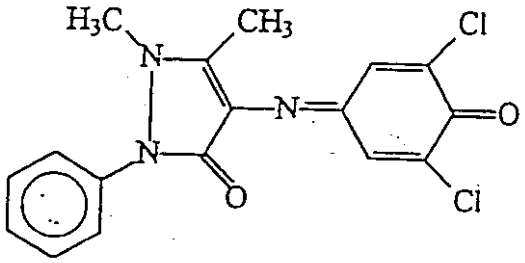
（染料＃46）



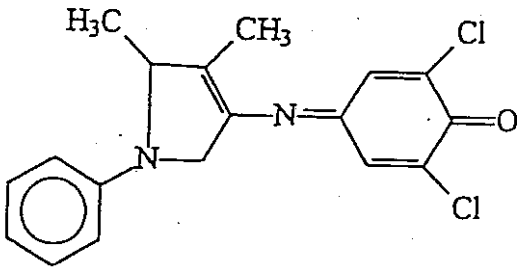
（染料＃47）



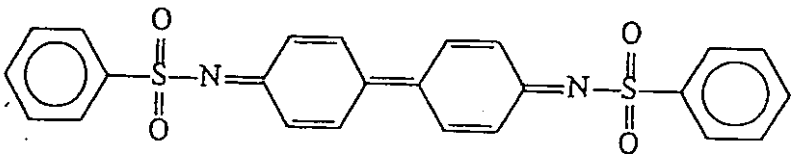
（染料＃48）



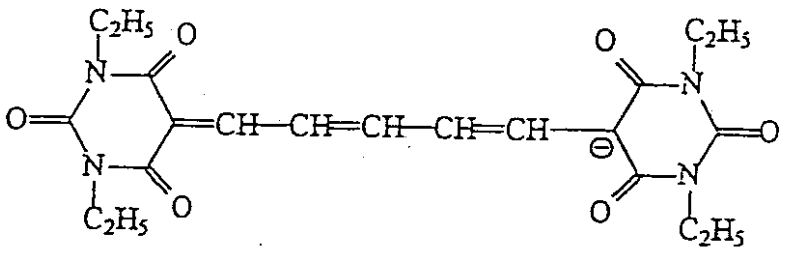
（染料＃49）



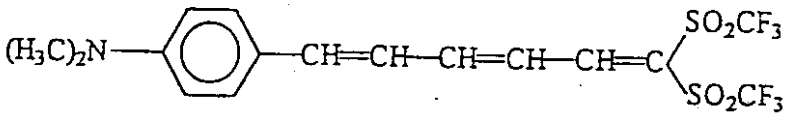
（染料＃50）



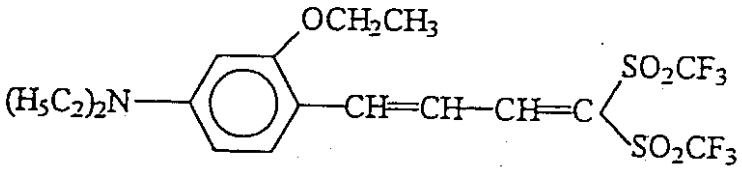
（染料＃51）



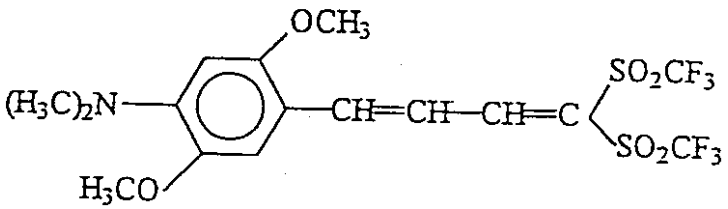
（染料＃52）



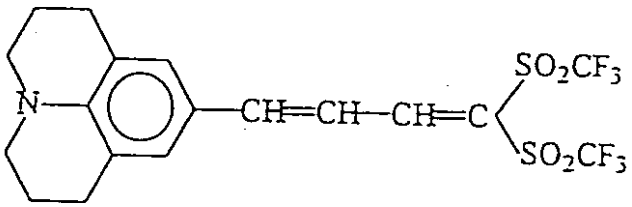
（染料＃53）



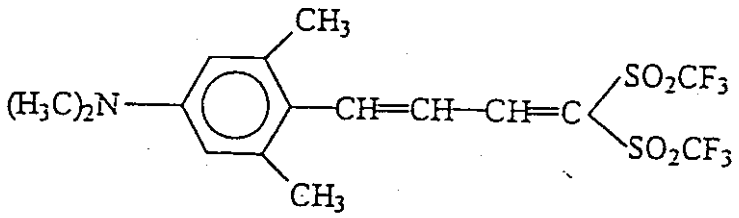
（染料＃54）



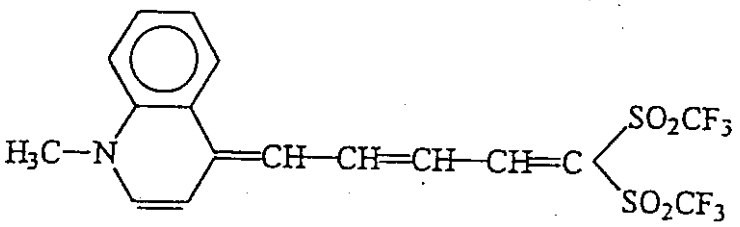
（染料＃55）



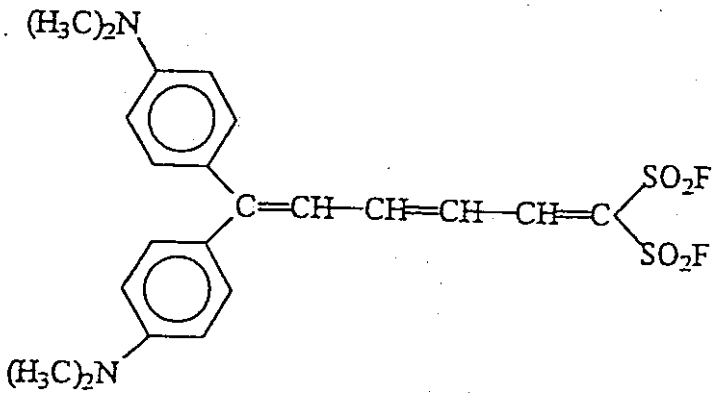
（染料＃56）



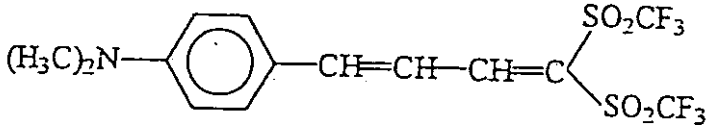
（染料＃57）



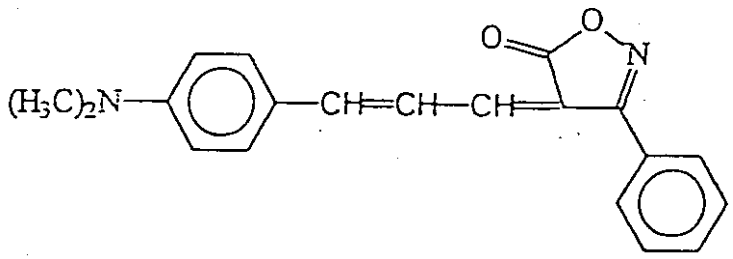
（染料＃58）



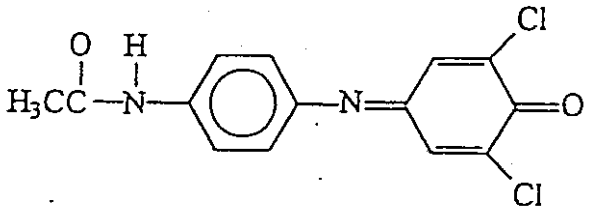
（染料＃59）



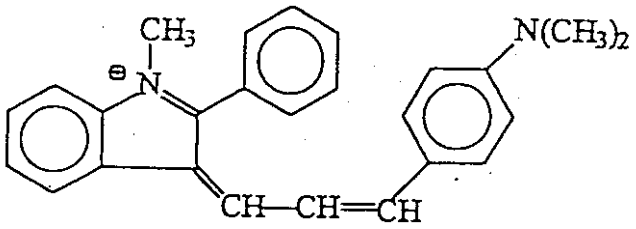
（染料＃60）



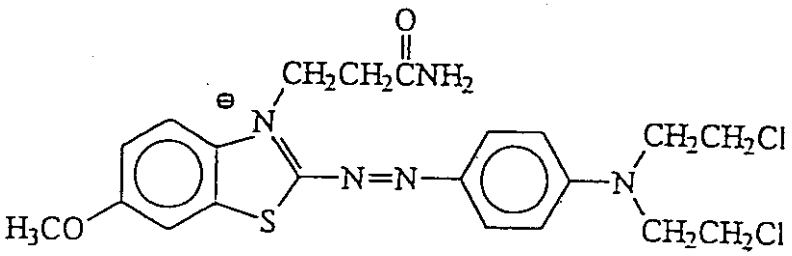
（染料＃61）



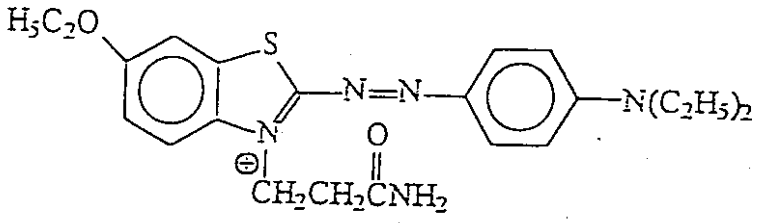
（染料＃77）



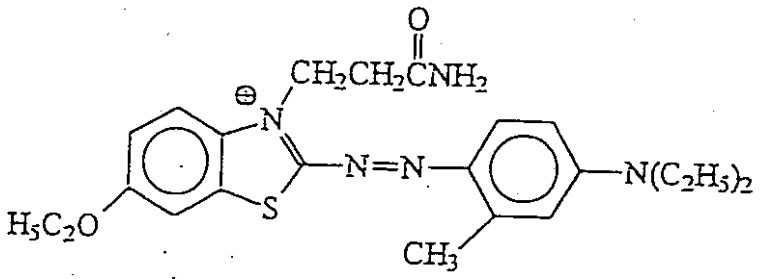
（染料＃78）



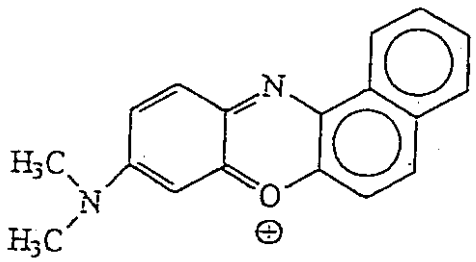
(染料＃79)



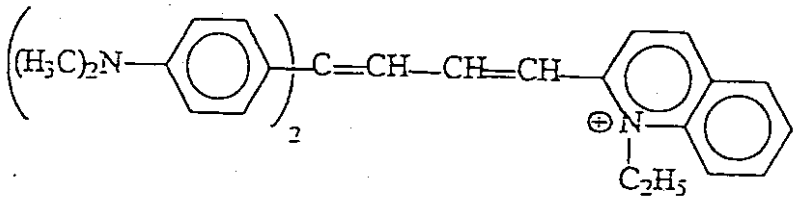
(染料＃80)



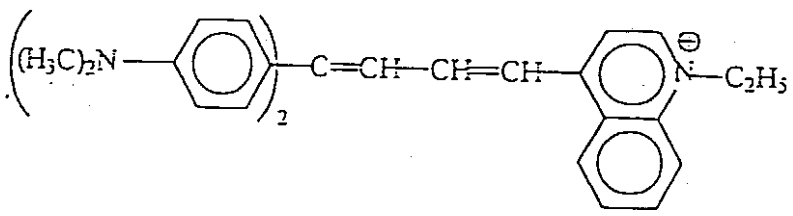
(染料＃85)



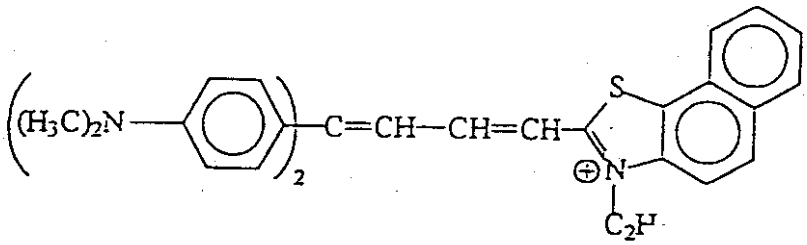
(染料＃86)



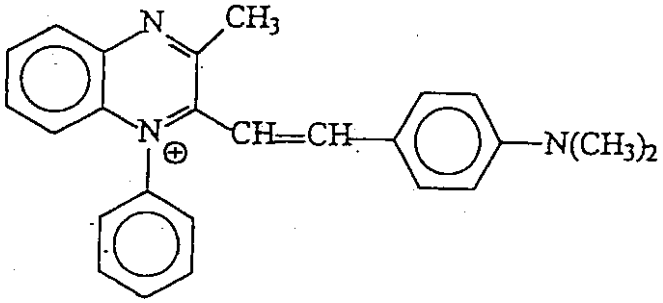
(染料＃87)



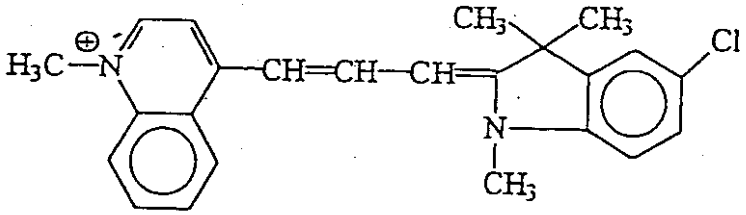
（染料＃88）



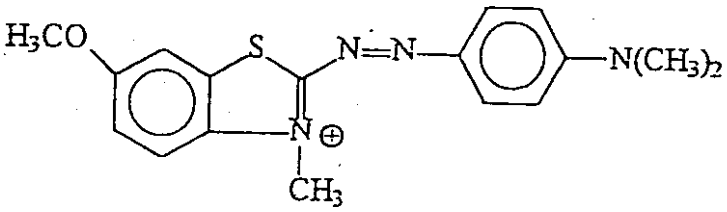
（染料＃89）



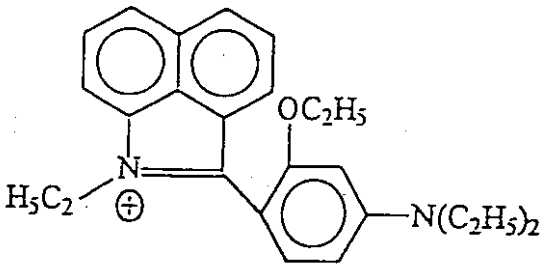
（染料＃90）



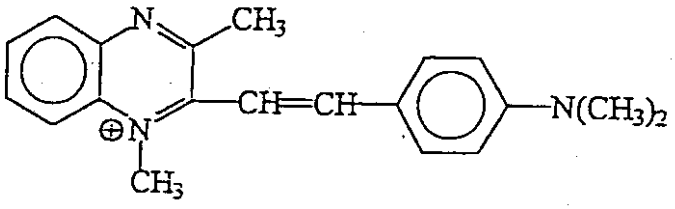
（染料＃91）



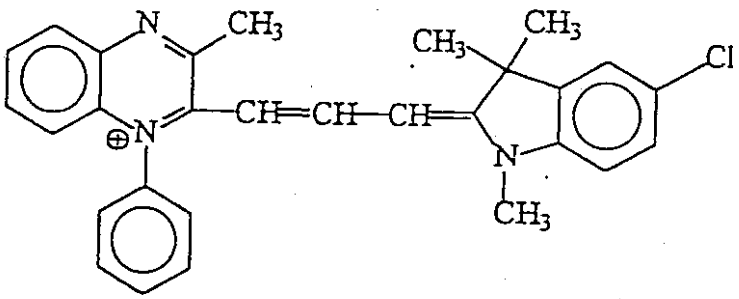
（染料＃92）



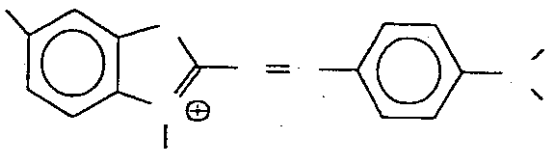
（染料＃93）



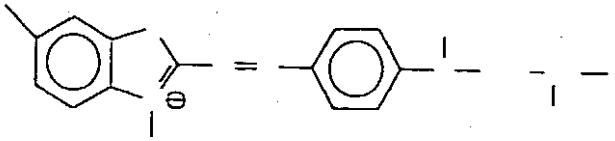
（染料＃94）



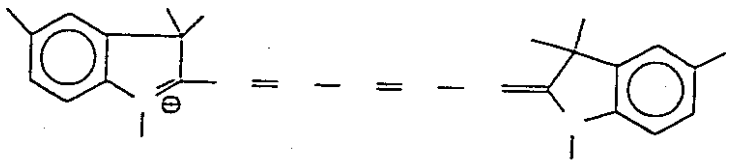
（染料＃96）



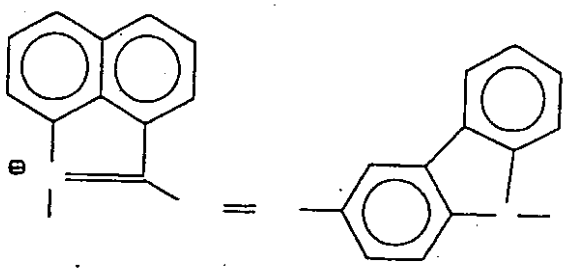
（染料＃97）



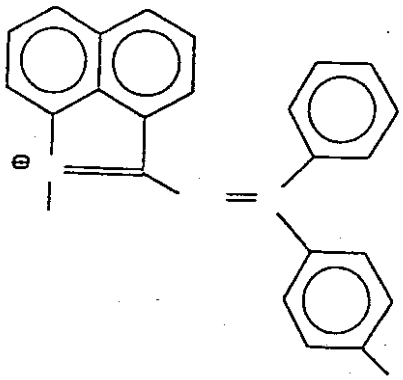
（染料＃100）



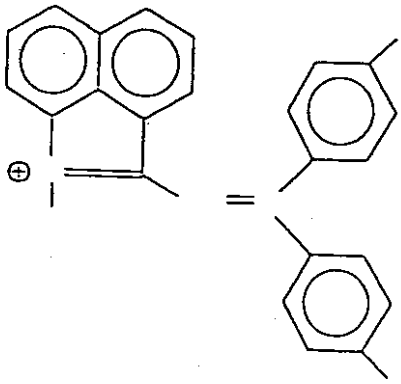
（染料＃102）



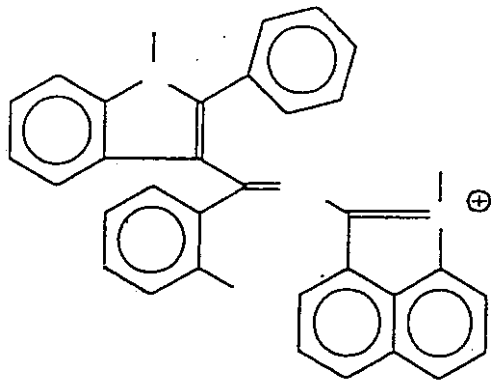
（染料＃104）



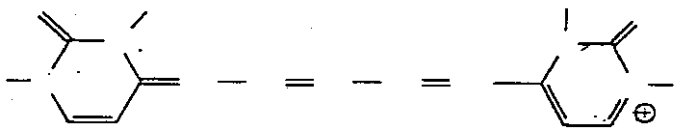
（染料＃105）



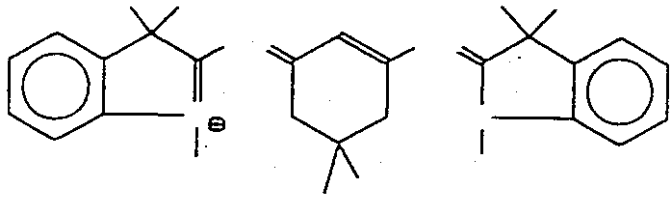
（染料＃107）



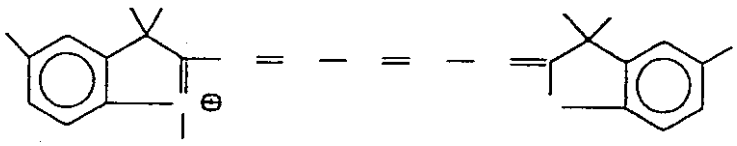
（染料＃108）



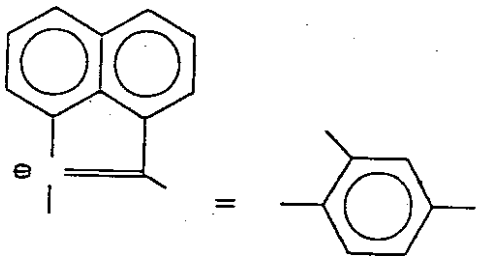
（染料＃109）



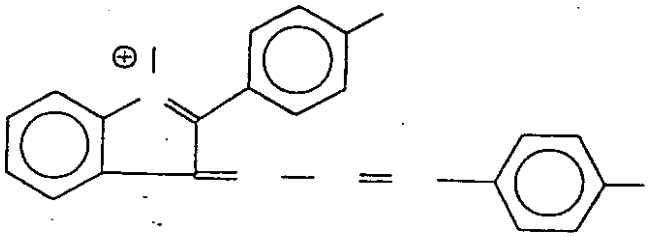
（染料＃110）



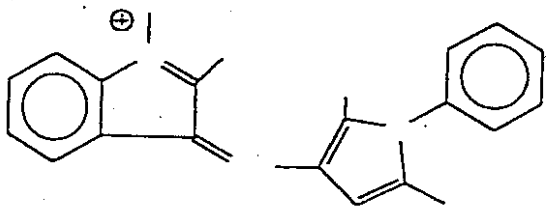
（染料＃111）



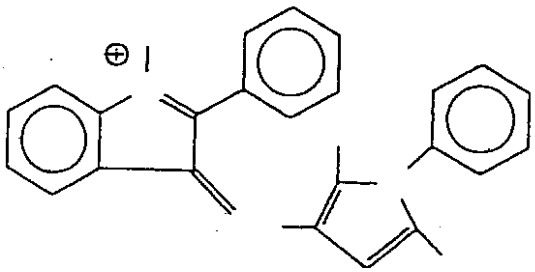
（染料＃112）



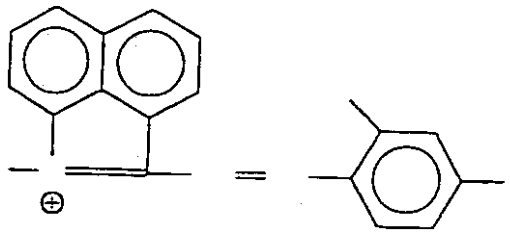
（染料＃113）



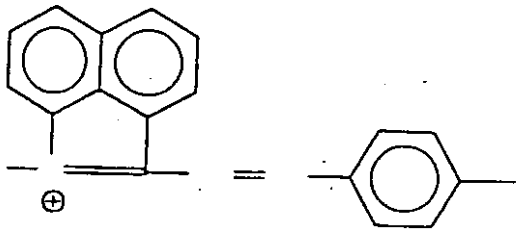
（染料＃114）



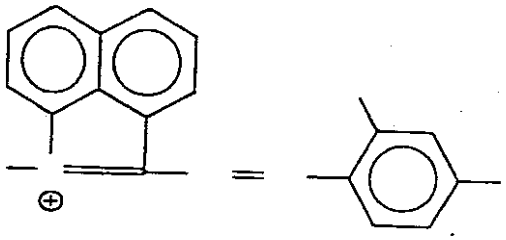
（染料＃115）



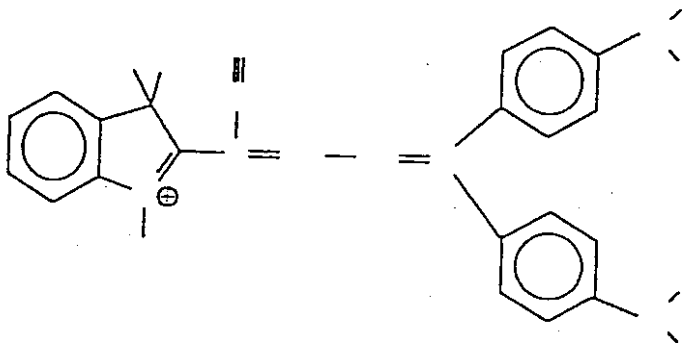
（染料＃121）



（染料＃122）



（染料＃123）



【図１】

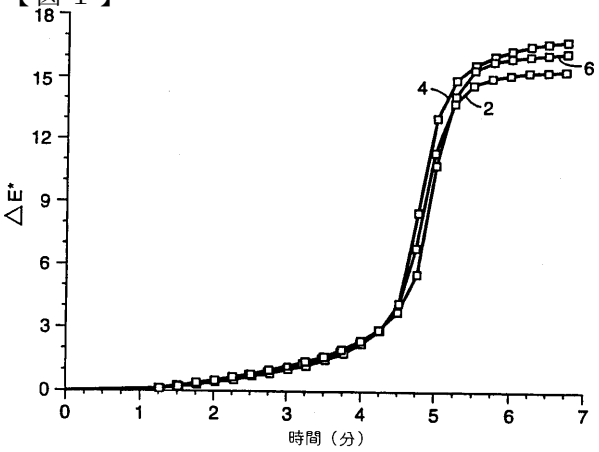


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C09B 57/00 (2006.01) C09B 57/00 V

(72)発明者 オクスマン，ジョエル ディー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７ （番地なし）
(72)発明者 コーニングス，マーク エス.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７ （番地なし）
(72)発明者 ティアーズ，ジョージ ブイ．，ディー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７ （番地なし）
(72)発明者 ボーゲル．キム マリー
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７ （番地なし）
(72)発明者 ボーゲル，デニス イー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７ （番地なし）

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開昭６１－１５７５５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０４５６５７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４７８８２４０（ＵＳ，Ａ）
特表平１０－５０２４００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K 6/10
C08L 83/05
C08L 83/07
C09B 23/00
C09B 53/02
C09B 57/00