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

(10) **DE 695 30 488 T2** 2004.04.01

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 768 860 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 488.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/08383**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 925 469.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/000560**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **11.01.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.04.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **A61K 6/10**
C08K 5/00, C08L 83/04, C08J 3/24

(30) Unionspriorität:
269195 **30.06.1994** **US**

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

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

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

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

(54) Bezeichnung: **ZAHNABDRUCKMATERIAL, DAS EINEN FARBSTOFF ZUR SICHTBARMACHUNG DER HÄRTUNG ENTHÄLT**

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

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

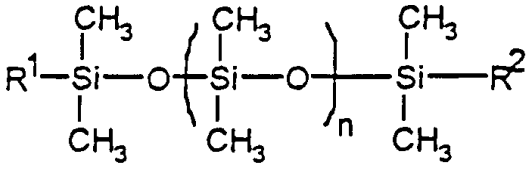
Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Härtung anzeigende Polysiloxanzusammensetzungen, wobei die Zusammensetzungen zum Herstellen von Dental- und Ohrenabdrücken sowie medizinischen und Zahnimplantaten nützlich sind. Diese Endung betrifft ferner Zusammensetzungen und Verfahren zur visuellen Anzeige des Härtungspunkts einer durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzung (z. B. einer Siliconmasse) mittels einer Farbänderung.

[0002] Von in Beziehung stehendem Interesse ist die folgende, am selben Tag vom Anmelder dieser Erfindung eingereichte U.S. Patentanmeldung: „Cure-indicating Molding and Coating Composition" (Härtungsanzeigende Form- und Beschichtungszusammensetzung), Attorney Docket No. 50570USA7A, Express Mail Certificate No. RB710214505US.

[0003] Viele Materialien machen als Ergebnis einer „Härtungsreaktion" eine Zustandsänderung durch. Beispielsweise kann eine flüssige Harzmasse in Folge einer Härtungsreaktion zu einem festen oder elastomeren Material verändert werden. Die Härtungsreaktion kann auf viele verschiedene Weisen gestartet werden, einschließlich beispielsweise Erhitzen der ungehärteten Probe, Zusammenmischen zweier oder mehrerer reaktiver Bestandteile oder Bestrahlen des ungehärtetenen Materials mit einer aktivierenden Strahlungsquelle oder Elektronenstrahlenergie. In Abhängigkeit von dem zum Härten angewandten Verfahren kann die Übergangszeit zwischen den Zuständen in der Länge variieren. Für einige Materialien kann die Zustandsänderung durch einfache Probenentnahme aus dem Material und Beobachten einer Viskositätsänderung beobachtet werden. Dieses Verfahren neigt jedoch in vielen Fällen zu Fehlern und Fehlinterpretationen. Zudem kann manuelles Probenentnehmen die Probe schädigen und kann kleine, aber wichtige Änderungen im Härtungsausmaß nicht anzeigen. Andere Verfahren zum Beobachten der Zustandsänderung des Materials schließen Überwachen der rheologischen Eigenschaften des Materials oder analytisches Überwachen des Materials ein (z. B. mittels eines Instruments, wie einer NMR-Untersuchung, um eine Änderung bei den funktionellen Gruppen des Materials direkt zu beobachten). Unglücklicherweise sind diese direkten Verfahren für das routinemäßige Überwachen einer Härtungsreaktion oft nicht praktikabel oder können für die zu überwachende Probe einen Eingriff oder eine Zerstörung darstellen.

[0004] Ein Beispiel eines Materials, das eine Härtungsreaktion durchmacht, ist ein Siliconmaterial. „Silicone" sind synthetische Polymermaterialien, die einen außerordentlich weiten Bereich von physikalischen Eigenschaften besitzen. Sie können nieder- oder hochviskose Flüssigkeiten, feste Harze oder vulkanisierbare Gummis sein. Sie zeigen aufgrund ihrer einzigartigen molekularen Struktur von alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen eine ungewöhnliche Kombination von organischen und anorganischen chemischen Eigenschaften. Ein typisches Polysiloxanpolymer ist nachstehend in Formel F1 dargestellt.



(F1)

[0005] Diese Siliconpolymere können in einem Gleichgewichtsverfahren aus anderen Siloxanen hergestellt werden und der Viskositätsbereich liegt typischerweise bei etwa 0,01 Pa·s bis 2500 Pa·s. Siliconpolymere können mit anderen Chemikalien oder Füllstoffen zu einer enormen Vielfalt von Produkten gemischt werden, die in einer Vielzahl von Anwendungen dienen.

[0006] Vulkanisierende Silicone sind eine spezielle Klasse von Siliconen, die als ein gemeinsames Attribut die Entwicklung eines „vernetzten" Elastomers aus Polymeren mit verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht mittels einer chemischen Reaktion, die diese gleichzeitig vernetzt und die Kettenlänge effektiv verlängert, haben. Vulkanisierende Silicone (z. B. durch Addition gehärtete Silicone) weisen in der Industrie viele Anwendungen auf, einschließlich der Verwendung als Dichtungsmassen, Fugenmassen, Klebstoffe, Beschichtungen, Vergussmassen, Trennmedien, Ohrenabdruckmaterialien, Formmaterialien, Dentalabdruckmaterialien sowie medizinischen und Zahnimplantaten. Ein wesentlicher Inhaltsstoff in einem vulkanisierenden Silicon ist ein vernetzender Bestandteil (hier nachstehend das „Vernetzungsmittel"), der mit der „funktionellen Gruppe" oder den Gruppen (z. B. R^1 und R^2 in Figur F1) der Polymerketten reagiert, wodurch diese gleichzeitig verlängert und lateral verbunden werden, wodurch das vernetzte Netzwerk entsteht, das für ein Siliconelastomer charakteristisch ist. Üblicherweise ist ein Katalysator enthalten, um die Umsetzung des Vernetzungsmittels mit den funktionellen Gruppen des Polymers zu erleichtern.

[0007] Es gibt viele Arten von vulkanisierenden Siliconen und gleichfalls viele Typen von vernetzenden Bestandteilen und Katalysatoren. Zwei derartige Systeme schließen (i) durch Kondensation gehärtete Silicone und (ii) durch Addition gehärtete, z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete Silicone ein. Durch Kondensation gehärtete Silicone setzen charakteristischerweise und in vielen Fällen nachteiligerweise Wasser (oder Alkohol)

als Nebenprodukt der Vernetzungsreaktion frei. Die Vernetzungsreaktion in diesen Systemen wird typischerweise durch Kombinieren des Siliconpolymers, des Vernetzungsmittels und des Katalysators eingeleitet. Eine Vielzahl von Katalysatoren starten und beschleunigen das Härten durch Kondensation, wie Amine und Carbonsäuresalze von Zinn. Bei niedrigen Temperaturen braucht das durch Kondensation gehärtete Silicon typischerweise eine lange Zeitdauer, um vollständig auszuhärten (Stunden oder sogar Tage). Höhere Katalysatorkonzentrationen und/oder höhere Temperaturen können die Härtungsdauer verkürzen.

[0008] Von durch Addition gehärteten Siliconen (z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete Silicone) wird im allgemeinen angenommen, dass sie von höherer Qualität und in den Dimensionen genauer sind als durch Kondensation gehärtete Silicone. Anders als durch Kondensation gehärtete Silicone erzeugen durch Addition gehärtete Silicone, z. B. durch Hydrosilylierung gehärtete Silicone, während des Härtens keine nachteiligen Nebenprodukte. Solche Silicone unterscheiden sich von durch Kondensation gehärteten Siliconen darin, dass die durch Hydrosilylierung gehärtete Zusammensetzung typischerweise enthält:

(1) ein Polymer, das zwei oder mehr vinyl-funktionellen Gruppen enthält;

(2) einen „Hydrosilan-" Vernetzungsmittelbestandteil, der zwei oder mehr SiH-Bindungen enthält; und

(3) einen Edelmetallkatalysator, wie einen Platinkatalysator. Ein besonders bevorzugtes, durch Addition gehärtetes Silicon wird erzeugt durch Umsetzen (1) eines mehrere Vinylgruppen enthaltenden Organopolysiloxans mit (2) einem Organopolysiloxan, das eine Vielzahl von SiH-Bindungen je Molekül enthält (hier nachstehend als „Organohydropolysiloxan" bezeichnet). Diese Umsetzung wird typischerweise durch die Gegenwart eines (3) Platinkatalysators vom Karstedt-Typ erleichert. Platinkatalysatoren des Karstedt-Typs werden in den U.S. Patenten Nrn. 3,715,334, 3,775,452 und 3,814,730 beschrieben.

[0009] Wenn vulkanisierende Silicone als Modelliermassen (z. B. Zahnabdruckmaterialien) eingesetzt werden, ist es üblich, dem- Anwender die Masse als zwei getrennte Gemische bereitzustellen (d. h. der Hydrosilylierungskatalysator wird getrennt vom Hydrosilanvernetzungsmittel gelagert). Wenn der Anwender bereit ist, einen Abdruck oder ein Modell herzustellen, werden die zwei Teile zusammengemischt, das Silicon wird gegen die zu modellierende Oberfläche oder den zu modellierenden Gegenstand gedrückt und dann wartet der Anwender bis das Silicon vollständig aushärtet. Das gehärtete Silicon wird dann von der Oberfläche oder dem Gegenstand abgenommen und behält einen Negativ-Abdruck der Oberfläche bei. Anschließend kann ein positives Modell erzeugt werden, indem der Abdruckhohlraum mit einem Material, wie Wachs oder Gips, gefüllt wird. In vielen Fällen kann es undurchführbar sein, das positive Modell unmittelbar zu erzeugen. Deshalb ist es auch wichtig, dass der Abdruck seine Maßgenauigkeit über einen langen Zeitraum (oft Wochen oder Monate) beibehält.

[0010] Die Aushärtungsreaktion eines vulkanisierenden Silicons wird im allgemeinen durch Zusammenmischen des Katalysators, des Vernetzungsmittels und des Polymers eingeleitet. Durch Variieren der Mengen an Katalysator und Vernetzungsmittel kann die Geschwindigkeit des Aushärtens eingestellt werden. Die Geschwindigkeit des Aushärtens kann ferner durch Einbringen bekannter Inhibitoren und/oder Verzögerungsmittel eingestellt werden. Ein derartiger Inhibitor ist 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan. Diese Verzögerungsmittel wirken oft, indem sie mit konkurrierend zum Katalysator reagieren, wodurch die Vernetzungsreaktion verlangsamt wird. Im allgemeinen werden mit der Verlangsamung der Reaktion sowohl die Verarbeitungsdauer als auch die Aushärtungsdauer (wie nachstehend definiert) beeinflusst.

[0011] Wenn das Material zu härten beginnt, nimmt seine Viskosität zu. Eventuell „geliert" das Gemisch und verändert sich irreversibel in ein vernetztes Polymer oder ein „Elastomer". Am Gelpunkt fließt das Material nicht länger leicht oder passt sich neuen Formen an. Deshalb definiert diese Zeitdauer bei Anwendungen, wie dem Abnehmen eines Dentalabdrucks, den Zeitumfang der „Verarbeitungsdauer".

[0012] Wenn die Reaktion beendet (oder „praktisch" beendet) ist, wird das Material als „ausgehärtet" bezeichnet. Diese „Aushärtungsdauer" ist gleichfalls ein wichtiger Parameter für ein Siliconabdruckmaterial, da es entscheidend ist, dass das Material in Kontakt mit der Oberfläche, die es nachbilden soll, verbleibt, bis es vollständig ausgehärtet ist. Für Dentalabdrücke ist es wünschenswert, eine verhältnismäßig kurze Aushärtungsdauer zu haben (z. B. weniger als 10 Minuten). Vorzeitiges Entfernen von der nachzubildenden Oberfläche kann zu einem verzerrten Abdruck führen, der sich außerhalb des Mundes in der verzerrten Position weiter vernetzt. Unglücklicherweise wird diese Situation anfangs vom Zahnarzt oft nicht bemerkt und wird erst entdeckt, nachem eine teurere, aber wertlose Zahnkonstruktion angefertigt wurde. Der Zahnarzt und der Patient müssen dann erneut den gesamten langwierigen Vorgang des Erstellens eines Abdrucks und des Anfertigens der Konstruktion durchlaufen. Dies ist eine große Geldausgabe und Unbequemlichkeit.

[0013] Für Anwendungen, die eine detaillierte Nachbildung erfordern, wie bei Dentalabdruckmaterialien, sind die Parameter Aushärtungsdauer und Verarbeitungsdauer sehr wichtig und müssen sorgfältig kontrolliert werden. Wie zuvor erwähnt, misst die Verarbeitungsdauer die Zeitdauer innerhalb der das reagierende Siliconmaterial flüssig genug bleibt, um zu fließen und die Form zu ändern. Nachdem die Reaktion den „Gelpunkt" erreicht hat, verändern sich die Materialeigenschaften dramatisch und widerstehen weiterem fluiden Fließen. Es ist erwünscht, eine ausreichende Verarbeitungsdauer zu besitzen, so dass der Zahnarzt vor dem Gelieren

leicht (1) die Materialien mischen und (2) sie im Mund plazieren kann.

[0014] Ein Hauptfaktor, der (zusätzlich zur vorstehend erwähnten Verwendung eines Inhibitors oder Verzögerungsmittels) sowohl die Verarbeitungsdauer als auch die Härtungsdauer beeinflusst, ist die „Aktivität" des Katalysators. Unglücklicherweise sind Platinkatalysatoren der Karstedt-Variante gegenüber Abbau etwas empfindlich und sind deshalb von schwankender Aktivität. Wenngleich der genaue Mechanismus gegenwärtig unbekannt ist, kann dieser Abbau bei hohen Temperaturen fortschreiten (wie sie in einem heißen Lagerhaus oder in einem Lastwagenanhänger auftreten können). Es wird angenommen, dass sich die Katalysatorzusammensetzung mit der Zeit abbaut und die Aushärtungsdauer der gemischten Zusammensetzung wird länger und länger. Wie zuvor erwähnt, können selbst kleine Veränderungen der Aushärtungsdauer einen nachteiligen Effekt auf die Genauigkeit eines Abdrucks haben, wenn der Anwender das Material vor dem vollständigen Härten entnimmt. Derartiges frühes Entnehmen wird wahrschenlicher, wenn die Katalysatoraktivität bei der Lagerung unerwartet abnimmt. Ein anderer Hauptfaktor, der sowohl die Verarbeitungsdauer als auch die Aushärtungsdauer beeinflusst, ist das Verhältnis von Katalysator zu Vernetzungsmittel. Dieses Verhältnis kann durch Variieren der Mengen jeder Paste im Gemisch (absichtlich oder unabsichtlich) eingestellt werden.

[0015] Verschiedene Ansätze wurden versucht, um für eine Anzeige des Härtungsausmaßes des Materials zu sorgen. Beispielsweise beschreiben die U.S. Patente 5,047,444; 5,118,559 und 5,182,316 härtbare Zusammensetzungen, deren Härtungsausmaß mittels Nachweis eines UV-Fluorophors, das während des Härtungsvorgangs erzeugt wird, überwacht werden kann. Diese Zusammensetzungen erfordern sowohl die Verwendung einer UV-Strahlungsquelle als auch eines UV-Fluoreszenzdetektors, um das Ausmaß der Härtung wirksam zu überwachen, und können nicht mit dem bloßen Auge erkannt werden. U.S. Patent 3,509,081 beschreibt die Verwendung eines Farbstoffs, der eine sichtbare Farbänderung beim gewünschten Grad an Härtung zeigt, in einer Kondensationssiliconzusammensetzung. Dieses System ist offensichtlich begrenzt und unvorhersagbar, weil, wie die Erfinder anmerken, „angenommen wird, dass es keine technische Beziehung zwischen der erwünschten Härtung und der letztlichen Farbänderung gibt". Zudem sind, wie vorstehend erwähnt, die Kondensationssilicone durch ihre Dimensionsunbeständigkeit begrenzt. Die Europäische Patentanmeldung 0 492 830 A2 beschreibt für durch ultraviolette Strählung zu härtende Zusammensetzungen ein Verfahren zum Anzeigen des Härtungspunkts durch eine Farbänderung. Zusammensetzungen dieser Erfindung umfassen durch radikalisch härtbare Materialien, durch UV aktivierte Radikalstarter und einen Farbstoff, der in Gegenwart von Photoinitiatoren, die freie Radikale erzeugen, beim Bestrahlen mit ultravioletter Strahlung die Farbe ändert. Bevorzugte Farbstoffe dieser Endung schließen Anthrachinon- und Bisazofarbstoffe ein. U.S. Patent 4,788,240 offenbart Zusammensetzungen, umfassend ein Polyorganosiloxan mit zwei oder mehreren Alkenylresten, ein Polyorganohydrosiloxan, einen Platin- oder Platinverbindungskatalysator sowie einen Anthrachinon- oder Azofarbstoff. Für die Zusammensetzungen wird beschrieben, dass sie als Form- oder Dentalabdruckmaterial nützlich sind. In diesem Patent beispielhaft angegebene Materialien brauchen ausgedehnte Härtungszeiten, die für viele zahntechnische Prozeduren unerwünscht sind.

[0016] Diese Erfindung betrifft Zusammensetzungen und Verfahren zur visuellen Anzeige des Härtungspunkts einer durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzung (z. B. einer Siliconmasse) mittels einer Farbänderung.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt neue durch Hydrosilylierung härtbare Zusammensetzungen, deren Härtung visuell überwacht werden kann, bereit, umfassend:

(1) eine mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindung;

(2) eine Verbindung, die eine Vielzahl von Gruppen mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen enthält;

(3) ein Metall oder einen Metallkomplex, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann; und

(4) eine oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffverbindungen mit einer Lichtabsorption oder -emission im sichtbaren Spektrum (d. h. 400 bis 800 nm), die in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung zeigt.

[0018] Gemäß einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen (z. B. Siliconmassen) bereit, die zur Herstellung von Dichtungsmassen, Fugenmassen, Klebstoffen, Beschichtungen, Abdruckmaterialien, Formmaterialien, lithographischen Platten, Trennmedien, Vergussmassen und reflektierenden Flächengebilden nützlich sind. Die erfindungsgemäßen Siliconmassen, deren Härtung visuell überwacht werden kann, umfassen:

(a) ein härtbares Siliconpolymer, z. B. ein Vinylgruppen enthaltendes Organopolysiloxan;

(b) ein Vernetzungsmittel, z. B. ein Organopolysiloxan, das eine Vielzahl von SiH-Bindungen enthält;

(c) einen Katalysator, wie einen Hydrosilylierungskatalystor, der Platin oder ein Edelmetall enthält; und

(d) einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, die in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung zeigen.

[0019] Derzeit bevorzugte, optionale Inhaltsstoffe der Siliconmasse schließen Füllstoffe (z. B. pulverisierte

Metalle, Siliciumdioxid, Quarz, Calciumcarbonat oder Metalloxide), zweckmäßige Polymerisationsstarter und -inhibitoren, Pigmente, Stabilisatoren, grenzflächenaktive Substanzen, Modifikationsmittel, Indikatorhilfsstoffe sowie copolymerisierbare und nicht copolymerisierbare Co-Lösungsmittel und dergleichen ein. Bevorzugte Dentalabdruck- „Knetmassen" der vorliegenden Erfindung umfassen zwischen etwa 20 und 90 Gew.-% Füllstoff, stärker bevorzugt zwischen etwa 40 und 80 Gew.-% Füllstoff und am stärksten bevorzugt zwischen etwa 60 und 80 Gew.-% Füllstoff. Bevorzugte Dentalabdruck- „Spülflüssigkeiten" (oder injizierbare „Einphasen-" Materialien) umfassen zwischen etwa 10 und 70 Gew.-% Füllstoff, stärker bevorzugt zwischen etwa 20 und 60 Gew.-% Füllstoff und am stärksten bevorzugt zwischen etwa 30 und 60 Gew.-% Füllstoff.

[0020] Die erfindungsgemäße, härtbare Siliconmasse kann hergestellt werden, indem das Vinylgruppen enthaltende Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan, der Platinkatalysator und der die Härtung anzeigende Farbstoff oder die die Härtung anzeigenden Farbstoffe kombiniert (z. B. zusammengemischt) werden. Im einer Ausführungsform werden die Bestandteile vor der Verwendung in vorzugsweise zwei Komponenten vorgemischt. Beispielsweise kann Komponente „A" das Vinylgruppen enthaltende Organopolysiloxan, den Platinkatalysator und den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten, während Komponente „B" das Organohydropolysiloxan und gegebenenfalls das Vinylgruppen enthaltende Organopolysiloxan enthalten kann. In einer anderen Ausführungsform kann der die Härtung anzeigende Farbstoff in Komponente „B" und nicht in Komponente „A" eingebracht sein oder er kann in beiden Komponenten „A" und „B" vorhanden sein. In einer anderen Ausführuform werden die Bestandteile in einer Komponente bereitgestellt und enthalten ferner einen Inhaltsstoff (z. B. einen Katalysatorinhibitor), der die Härtungsreaktion hemmt. Hydrosilylierungsinhibitoren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und schließen Verbindungen ein, wie acetylenische Alkohole, bestimmte polyolefinische Siloxane, Pyridin, Acrylnitril, organische Phosphine und Phosphite, ungesättigte Amide und Alkylmaleate. Beispielsweise kann eine acetylenische Alkoholverbindung bestimmte Platinkatalysatoren hemmen und verhindern, dass bei niedrigen Temperaturen Härtung erfolgt. Beim Erhitzen beginnt die Zusammensetzung zu härten. In Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators und der für die Zusammensetzung erwünschten Lagerbeständigkeit kann die Menge des Katalysatorinhibitors bis zum etwa 10fachen oder mehr der Menge des Katalysators schwanken. In einer anderen Ausführungsform können eine einkomponentige Zusammensetzung, umfassend einen die Härtung anzeigenden Farbstoff, ein Vinylgruppen enthaltendes Organopolysiloxan, ein Organohydropolysiloxan und ein Platinkatalysator, verwendet werden, wie in den U.S. Patenten Nrn. 4,530,879; 4,510,094; 4,916,169; 5,145,886 und den Patentanmeldungen Nrn. 07/626,904 und 07/627,009 offenbart. Derartige einkomponentige Zusammensetzungen sind bei Zimmertemperatur stabil und härten, wenn der Katalysator sichtbarer Strahlung ausgesetzt ist.

[0021] Ein „die Härtung anzeigender Farbstoff" wird der härtbaren Zusammensetzung zum visuellen Anzeigen des Ausmaßes der Hydrosilylierungsreaktion (z. B. dem Ausmaß der Vernetzungsreaktion) hinzugefügt. Der die Härtung anzeigende Farbstoff zeigt in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung und ist in einer härtbaren Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass er, bevor die Härtungsreaktion durchgeführt wird, eine erste Farbe aufweist und, nachdem die Härtungsreaktion bis zu einem Indikatorpunkt durchgeführt wurde, eine zweite Farbe aufweist. Die erste Farbe und die zweite Farbe sind ausreichend unterschiedlich (oder besitzen eine ausreichend unterschiedliche Intensität) und können in der Zusammensetzung leicht mit dem bloßen Auge oder gegebenenfalls einem geeigneten Instrument, wie einem Spektralphotometer, Colorimeter oder Fluorimeter, beobachtet werden. Der Begriff „Farbe" wird hier so verstanden, dass sichtbare Fluoreszenz eingeschlossen ist, wenn mit Licht mit einer kürzeren Wellenlänge, einschließlich „Schwarzlicht", untersucht wird.

[0022] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in einer Vielzahl von Anwendungen Gebrauch finden, in denen die visuelle Identifizierung von verschiedenen Härtungsstufen (wie die Verarbeitungsdauer oder die Aushärtungsdauer) dem Endanwender einen Vorteil bringen. Dieses Merkmal ist besonders nutzbringend bei Verwendungen wie dem Abnehmen eines Dentalabdrucks, wobei die Härtungszeit die Qualität des Abdrucks beeinflussen kann. Wenn der Zahnarzt das Abdruckmaterial beispielsweise aus dem Mund nimmt, bevor es vollständig ausgehärtet ist, wird der Abdruck in dem Maß, wie er weiter härtet, wahrscheinlich verzerrt. In gleicher Weise wird das Material, wenn der Zahnarzt beim Plazieren des Materials auf den Zähnen zu lange zögert, z. B. nach dem Mischen des Abdruckmaterials, nicht mehr einfach auf die Zähnen fließen und deshalb keinen exakten Abdruck von diesen nehmen. Jede oder beide dieser Situationen können durch Verwendung der visuellen Härtungsanzeigen der vorliegenden Erfindung vermieden werden.

[0023] In einer anderen Ausführungsform können die Zusammensetzungen verwendet werden, um Klebstoffe, Dichtungsmaterialien, Dichtungselemente, Dichtungsmassen, Beschichtungen, Vergussassen oder beliebige andere Anwendungen herzustellen, bei denen ein die Härtung anzeigendes Material erforderlich ist. Bevorzugte Anwendungen dieser Endung schließen Gebiete ein, in denen nicht klebende oder niederenergetische Eigenschaften auf der Oberfläche erforderlich sind, wie bei Abdruckmaterialien, Modelliermaterialien oder bei Trennbeschichtungen zur Verwendung mit Haftklebern.

[0024] Der Begriff „vernetztes Polymer", wie er hier verwendet wird, steht für Polymere, die mit der funktionellen Gruppe oder den funktionellen Gruppen der Polymerketten (z. B. R^1 und R^2 in Figur F1) reagieren, wodurch

diese gleichzeitig verlängert und lateral verbunden werden, um zum Beispiel das vernetzte Netzwerk zu erzeugen, das für ein Siliconelastomer charakteristisch ist. Im Gegensatz zu einem thermoplastischen Polymer (d. h. ein Polymer, das beim Erhitzen weicht wird und fließt) ist ein vernetztes Polymer nach dem Vernetzen charakteristischerweise nicht in der Lage, weiter zu fließen.

[0025] Der Begriff „Silicon", wie er hier verwendet wird, steht für ein Polymer, bei dem der größte Teil alternierende Silicium- und Sauerstoffatome (d. h. die chemische Struktur eines Polysiloxans) aufweist und das genügend funktionelle Seitengruppen besitzt, um in Gegenwart einer Vernetzungsmittelverbindung und einer Katalysatorverbindung eine Aushärtungsreaktion durchzumachen.

[0026] Der Begriff „Vulkanisieren", wie er hier verwendet wird, steht für Silicone, die als ein gemeinsames Attribut die Entwicklung eines vernetzten Elastomers aus linearen oder verzweigten Polymeren mit verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht mittels einer chemischen Reaktion, die diese bei Zimmertemperatur gleichzeitig vernetzt und die Kettenlänge effektiv verlängert, haben. „Vulkanisieren bei Zimmertemperatur" (room temperature vulcanizing, „RTV") bedeutet, das die Härtungsreaktion bei Temperaturen um oder nahe bei 25°C ablaufen kann. Beispielsweise weist die Mundhöhle eine mittlere Temperatur von ungefähr 32°C auf und ist daher nahe Zimmertemperatur. Bestimmte bei „hoher" Temperatur gehärtete Materialien sind so entworfen, dass sie lediglich bei verhältnismäßig hohen Temperaturen härten (z. B. > 50°C oder > 100°C) und sind bei Zimmertemperatur für lange Zeiträume stabil (d. h. die Härtungsreaktion ist verlangsamt).

[0027] Der Begriff „Verbindung" bedeutet eine chemische Substanz, die eine besondere molekulare Identität besitzt oder aus einem Gemisch solcher Substanzen, z. B. polymeren Substanzen, besteht.

[0028] Der Begriff „Hydrosilylierung" bedeutet die Addition einer Organosiliciumhydridverbindung an eine Verbindung, die eine aliphatische Mehrfachbindung enthält (z. B. eine olefinische oder acetylenische Unsättigung), vorzugsweise eine Vinylgruppe, $-CH=CH_2$.

[0029] Der Begriff „Verarbeitungsdauer", wie er hier verwendet wird, steht für die Zeit zwischen dem Start der Aushärtungsreaktion (z. B. wenn das Vinylgruppen enthaltende Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan und der Platinkatalysator gemischt werden) und dem Zeitpunkt, zu dem die Aushärtungsreaktion bis zu einem Punkt abgelaufen ist, an welchem es für den beabsichtigten Verwendungszweck des Systems nicht länger praktikabel ist, weitere physikalische Arbeit an dem System zu verrichten, z. B. es umzuformen. Wenn die Reaktion bis zu diesem zuletzt genannten Punkt abgelaufen ist, wird gesagt, dass das Material seinen „Gelpunkt" erreicht hat. Die Verarbeitungsdauer stellt vorzugsweise genügend Zeit bereit, um die Zusammensetzung zu mischen und sie in die gewünschte Form zu bringen. Für viele Dentalabdruckmassen und Anwendungen beträgt die Verarbeitungsdauer unter den Verwendungsbedingungen vorzugsweise mehr als 30 Sekunden, stärker bevorzugt mehr als 1 Minute und am stärksten bevorzugt mehr als 2 Minuten.

[0030] Die Begriffe „Aushärtzeit" oder „Aushärtungsdauer", wie sie hier verwendet werden, stehen für den Zeitpunkt, an welchem ausreichendes Härten erfolgt ist, so dass im wesentlichen die Eigenschaften des Materials im gehärteten Endzustand erhalten werden. Für ein Siliconabdruckmaterial ist die Aushärtungszeit die Zeit, zu welcher das Material von der nachzubildenden Oberfläche entfernt werden kann ohne eine dauerhafte Verformung des Siliconmaterials zu verursachen. Die Aushärtungszeit kann angenähert werden, beispielsweise, indem das Torsionsmoment der reagierenden Zusammensetzung auf einem Schwingungsrheometer gemessen wird. Wenn der Wert des Torsionsmoments einen maximalen Wert erreicht, wird das Material als vollständig ausgehärtet bezeichnet. Alternativ kann ein frei gewählter Wert des Torsionsmoments, der weniger als der typische maximale Wert beträgt (z. B. 90% des maximalen Werts), als praktische Annäherung für die Aushärtungszeit benutzt werden. Im allgemeinen werden kürzere Aushärtungszeiten gegenüber längeren Aushärtungszeiten bevorzugt. Für Dentalabdruckmassen tritt die Aushärtungszeit zu einem Zeitpunkt von vorzugsweise weniger als 10 Minuten nach dem Beginn der Reaktion ein. Stärker bevorzugt beträgt die Aushärtungszeit weniger als die Summe von 5 Minuten plus der Verarbeitungsdauer. Am stärksten bevorzugt ist die Aushärtungszeit gerade etwas länger als die erwünschte Verarbeitungsdauer.

[0031] Wie hier verwendet, bedeutet „Löslichkeit" die Fähigkeit einer Substanz, eine Lösung zu bilden, d. h. entweder eine echte Lösung oder eine kolloidale Lösung. Eine echte Lösung ist ein einheitlich dispergiertes Gemisch einer oder mehrerer Substanzen (der gelöste Stoff) in einer oder mehreren Substanzen (das Lösungsmittel) auf der molekularen oder ionischen Ebene. Eine kolloidale Dispersion wird oft als Lösung bezeichnet. Weil kolloidale Teilchen größer als Moleküle sind, ist es streng genommen falsch, solche Dispersionen Lösungen zu nennen; jedoch wird dieser Bergriff in der Literatur weitverbreitet verwendet, insbesondere, wenn das Gemisch nur leicht milchig ist. Wie hier verwendet, bedeutet „Dispergierbarkeit" die Fähigkeit einer Substanz, eine Dispersion zu erzeugen, d. h. ein Zwei-Phasen-System, bei dem eine Phase aus fein verteilten Teilchen besteht (oft im kolloidalen Größenbereich), die überall in einer Hauptsubstanz verteilt sind, wobei die Teilchen die disperse oder innere Phase und die Hauptsubstanz die kontinuierliche oder externe Phase darstellen.

[0032] Die vorliegende Erfindung stellt neue durch Hydrosilylierung härtbare Zusammensetzungen, deren Härtung visuell überwacht werden kann, bereit, umfassend:

(1) eine mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindung;

(2) eine Verbindung, die eine Vielzahl von Gruppen mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen enthält;

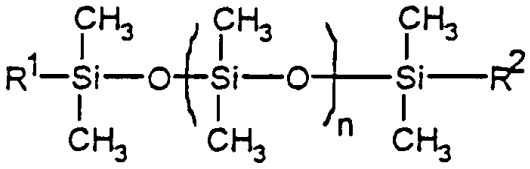
(3) ein Metall oder einen Metallkomplex, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann; und
(4) einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffverbindungen mit einer Lichtabsorption oder -emission im sichtbaren Spektrum (d. h. 400 bis 800 nm), die in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung (einschließlich Fluoreszenz) zeigen.

[0033] Der die Härtung anzeigende Farbstoff sorgt in der Zusammensetzung für eine anfängliche Farbe vor der Härtung (wobei diese Farbe gegebenenfalls mit einem gefärbten, die Härtung nicht anzeigenden Farbstoff oder Pigment gemischt sein kann) und eine davon abweichende Farbe nach der Härtung. In Folge dieser Farbänderung kann die Aushärtungsreaktion oder das Härten der Zusammensetzung visuell überwacht werden. Beispielsweise veranlasst diese Härtungsanzeige den Anwender, ein Überschreiten der Verarbeitungsdauer der Zusammensetzung zu vermeiden oder das vorzeitige Entfernen oder Beanspruchen der Zusammensetzung vor deren vollständiger Aushärtung zu vermeiden.
[0034] Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung kann die härtbare Zusammensetzung eine mehrkomponentige Zusammensetzung, die durch Kombinieren von Vernetzungsmitteln und Katalysatoren gehärtet wird, oder eine einkomponentige Zusammensetzung sein, die durch Erhitzen und/oder Bestrahlen mit aktinischer Strahlung oder Elektronenstrahlenergie gehärtet wird. Gegenwärtig am stärksten bevorzugt werden für Dentalanwendungen zweikomponentige, durch Addition gehärtete Zusammensetzungen der Variante, die bei Zimmertemperatur vulkanisiert („RTV"). Die Zusammensetzungen enthält ein „härtbares Siliconpolymer", das heißt ein Polysiloxan mit zwei oder mehreren funktionellen Gruppen, z. B. Vinylgruppen, die es ermöglichen, dass das Polymer zu einem Zustand mit höherem Molekulargewicht polymerisiert oder gehärtet wird. Geeignete Siliconpolymere sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und werden beispielsweise in „Silicones", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., 20 (1982), 922–962, beschrieben.
[0035] Zur Verwendung in der vorliegenden Endung geeignete, ethylenisch ungesättigte Verbindungen schließen diejenigen Verbindungen ein, welche mit einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen (alternativ als die „SiH-Verbindung" oder das „Vernetzungsmittel" bezeichnet) in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors eine Vernetzungsreaktion durchmachen. Typischerweise wird die Vernetzungsreaktion durch eine Katalysatorverbindung erleichtert und kann durch die Temperatur beeinflusst werden (z. B. kann die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur mit einer etwas größeren Geschwindigkeit ablaufen oder kann in einer anderen Ausführungsform bei einer erhöhten Temperatur gestartet werden). Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Verbindungen schließen Monomere, Oligomere oder Polymere ein, die seitliche oder endständige, ethylenisch ungesättigte, „funktionelle" Gruppen umfassen (d. h. Gruppen, die durch Umsetzen mit der vorstehend erwähnten SiH-Verbindung in Gegenwart eines Katalysators „funktionieren"), wie Vinyl-, Alkenyl- oder Cycloalkenylreste. In einer anderen Ausführungsform kann die funktionelle Gruppe entlang der Polymerkette (d. h. entlang des Grundgerüsts) gelegen sein und sich nicht in einer Seitenposition befinden. Von diesen werden Vinylgruppen stärker bevorzugt und endständige Vinylgruppen werden am stärksten bevorzugt. Es ist klar, dass im allgemeinen das Grundgerüst- „Netzwerk" oder die Grundgerüst- „Struktur" der gehärteten Zusammensetzung sowohl die ehemals ethylenisch ungesättigte Verbindung als auch die Verbindung, welche die SiH-Gruppe enthielt, umfasst. Es ist klar, dass jede Verbindung in einem größeren oder kleineren Anteil verwendet werden kann oder ein größeres oder kleineres anfängliches Molekulargewicht besitzen kann. Darüberhinaus können in Abhängigkeit von der Kombination der ethylenisch ungesättigten Verbindung und der SiH-Verbindung eine breite Vielfalt von „Grundgerüsten" in diesen Verbindungen genutzt und dadurch eine breite Vielfalt von gehärteten Zusammensetzungen, die einen Bereich an physikalischen Eigenschaften aufweisen, erzielt werden.
[0036] Verbindungen, die eine aliphatische Unsättigung enthalten und in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, besitzen olefinische oder acetylenische Unsättigung. Diese Verbindungen sind auf dem Fachgebiet der Hydrosilylierung gut bekannt und werden in Patenten, wie den U.S. Patenten Nrn. 3,159,662 (Ashby), 3,220,972 (Lamoreaux) und 3,410,886 (Joy), offenbart. In Fällen, in welchen diese ungesättigten Verbindungen andere Elemente als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wird bevorzugt, dass diese Elemente entweder Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, Halogen oder eine Kombination davon sind. Die ungesättigte aliphatische Verbindung muss zwei oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen enthalten. Stellvertretende Beispiele der aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die verwendet werden können, schließen Diolefine, beispielsweise Divinylbenzol und 1,5-Hexadien, ein. Die ungesättigten, aliphatischen Verbindungen können bis zu 20 bis 30 Kohlenstoffatome oder mehr besitzen.
[0037] Sauerstoffhaltige, ungesättigte, aliphatische Verbindungen können auch verwendet werden, insbesondere, wenn die Unsättigung ethylenisch ist, wie Divinylether, Diallylether von Ethylenglycol, Diallylether, Diallyladipat, Resorcin-diallylether, ω-Undecenyl-, ω-Undecylenat (10-Undecenoat), Allylacrylat, Allylmethacrylat und Linolensäuremethylester.
[0038] Halogenierte Derivate der vorstehend erwähnten, ungesättigten, aliphatischen Verbindungen können verwendet werden, einschließlich Acylchloriden, ebenso wie Verbindungen, die einen Halogensubstituenten

an einem anderen Kohlenstoffatom als dem Carbonylkohlenstoffatom tragen. Ungesättigte Verbindungen, die Stickstoffsubstituenten tragen, sind auch bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung nützlich.

[0039] Andere ungesättigte Verbindungen, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung nützlich sind, schließen Polymere, die aliphatische Unsättigung besitzen, ein, wie Polyesterharze, die aus mehrprotonigen, gesättigten oder ungesättigten Säuren mit mehrwertigen, ungesättigten Alkoholen hergestellt werden, sowie Polyesterharze, die durch Umsetzen von ungesättigten, mehrprotonigen Säuren mit gesättigten, mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden.

[0040] Wie vorstehend erwähnt, umfasst eine gegenwärtig zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugte Klasse von Verbindungen ein Silicongrundgerüst und zwei oder mehr funktionelle Gruppen. Eine typische Siliconmasse ist das früher beschriebene Polysiloxan und wird in Formel F1 veranschaulicht.



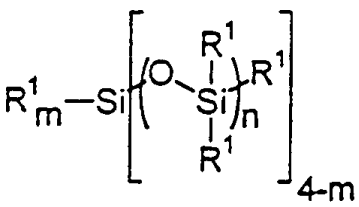
(F1)

[0041] Üblicherweise werden diese Polymere durch ein Gleichgewichtsverfahren aus anderen Siloxanen hergestellt und die Viskosität liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,01 Pa·s bis 2500 Pa·s. Weitere besonders nützliche, ungesättigte Verbindungen, die Silicium enthalten, werden in U.S. Patent Nr. 4,916,169 (Boardman et al.) offenbart. Das bevorzugte Molekulargewicht des Polysiloxans hängt oftmals von der gewünschten Viskosität der Zusammensetzung vor dem Vernetzen ab. Im allgemeinen nimmt die Viskosität der unvernetzten Zusammensetzung entsprechend der Zunahme des Molekulargewichts zu. Für Verwendungen als Formmassen beträgt der Mittelwert von n vorzugsweise zwischen 10 und 6000. Stärker bevorzugt beträgt der Mittelwert von n zwischen 50 und 2000 und am stärksten bevorzugt beträgt der Mittelwert von n zwischen 100 und 1000. Gemische von mehr als einem Molekulargewicht können gleichfalls eingesetzt werden.

[0042] Die Reste R^1 und R^2 in Formel (F1) bedeuten „endständige" Teile der Polymerkette und sind oft die Stellen für die Anlagerung der funktionellen Gruppen, d. h. Gruppen, die an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind. Es wird auch in Betracht gezogen, dass eine oder mehrere Stellen, die in Formel (F1) mit nicht-funktionellen Methylgruppen dargestellt wurden, stattdessen eine funktionelle Gruppe enthalten können und dass die Reste R^1 und/oder R^2 dann eine nicht-funktionelle Gruppe umfassen können, wie eine Methylgruppe oder einen anderen, wie nachstehend aufgeführten, einwertigen Kohlenwasserstoff- oder halogenierten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest. Deshalb dient Formel (F1) lediglich zur Veranschaulichung eines „typischen" Polysiloxanpolymers mit endständigen, funktionellen Gruppen. Die Stelle der Anlagerung der zwei oder mehreren funktionellen Gruppen kann wie gewünscht variiert werden, und es wird gegenwärtig nicht angenommen, dass dies für die Durchführung der vorliegenden Erfindung von wesentlicher Bedeutung ist. Die zwei oder mehrere funktionellen Gruppen sind im allgemeinen ungesättigte, aliphatische Reste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Alkenylreste, einschließlich Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, Propenyl-, Isopropenyl- und Hexenylgruppen, oder Cycloalkenylreste, einschließlich Cyclohexenyl-, Cyclopentenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenylgruppen. Ein bevorzugter, ungesättigter, aliphatischer Rest ist die Vinylgruppe. Am stärksten bevorzugt sind beide Reste R^1 und R^2 Vinylgruppen und befinden sich, wie in (F1) dargestellt, in endständigen Positionen.

[0043] Wenn spezielle Eigenschaften nötig sind, können die Methylgruppen in Formel (F1) durch andere nicht-funktionelle, einwertige Kohlenwasserstoff- und halogenierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste ersetzt sein. Beispielsweise können Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Octyl- und Octadecylgruppen; Cycloalkylreste mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppen; Arylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl- und Xylylgruppen; Aralkylreste, einschließlich Benzyl-, β-Phenylpropyl-, β-Phenylethyl- und Naphthylmethylgruppen; Alkoxyreste mit 0 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- und Dodecyloxygruppen; und halogensubstituierte Kohlenwasserstoffreste, wie Dibromphenyl-, Chlormethyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und Chlorphenylgruppen, anstelle aller oder einiger der Methylgruppen in Formel (F1) eingesetzt werden.

[0044] Eine weitere Verbindung, die in dieser Erfindung nützlich ist, ist ein verzweigtes Polysiloxan mit der allgemeinen Formel:



(F1.1)

in der

jeder Rest R^1 eine wie vorstehend definierte, funktionelle oder nicht-funktionelle Gruppe ist und wobei mindestens zwei, aber vorzugsweise nicht mehr als die Hälfte aller R^1-Reste im Siloxan funktionelle Gruppen sind,
m für 0, 1, 2 oder 3 steht und
n eine Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis etwa 10.000 bedeutet.

[0045] Es ist klar, dass Verbindungen, die mehr als einen wie in (F1.1) dargestellten Verzweigungspunkt aufweisen, eingesetzt werden können.

[0046] Eine besonders interessante Klasse von Siloxanpolymeren, die als geeignete, ethylenisch ungesättigte Verbindungen in dieser Erfindung nützlich sind und welche die in F1.1 beschriebene Funktionalität besitzen, sind die MQ-Harze. Diese Polymere enthalten tetrafunktionelle $SiO_{4/2}$- (Q-) Einheiten und $R^aR^bR^cSiO_{1/2}$- (M–) Einheiten, wobei die Reste R^a, R^b und R^c Vinyl-, Methyl-, Phenyl-, Ethyl-, Hydroxygruppen oder Wasserstoffatome sind. MQ-Harze, bei denen die Reste R^a und R^b Methylgruppen sind und R^c eine Vinylgruppe ist, sind zur Verwendung als ethylenisch ungesättigte Verbindungen in dieser Erfindung am besten geeignet. Typischerweise werden diese nicht als die alleinige ethylenisch ungesättigte Verbindung in der Formulierung verwendet, sondern vielmehr in Kombination mit anderen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere den in F1 gezeigten Polydimethylsiloxanpolymeren mit endständiger Vinylgruppe, bei denen die Reste R^1 und R^2 Vinylgruppen sind. Die Verwendung von bestimmten dieser Polymere in Dentalabdruckmaterialien wird in U.S. 5,403,885 und in der internationalen Patentanmeldung WO 93/17 654 offenbart.

[0047] Die bevorzugte Menge des Polysiloxanbestandteils schwankt in Abhängigkeit von den gewünschten physikalischen Eigenschaften der Siliconmasse (wie der gewünschten, ungehärteten Viskosität, der gehärteten Härte usw.). Zum Teil aufgrund des weiten Bereichs an annehmbaren Molekulargewichten für den Polymerbestandteil und der vielen Typen von Hilfsstoffen, die dem Polymer hinzugefügt werden können, schwankt diese Menge stark. Die derzeit bevorzugte Menge des Polymerbestandteils beträgt zwischen 5 und 99 Gew.-%. Stärker bevorzugt beträgt der Polymerbestandteil zwischen 20 und 90 Gew.-%. Am stärksten bevorzugt beträgt der Polymerbestandteil zwischen 20 und 80 Gew.-%.

[0048] Der Vernetzungsmittelbestandteil enthält mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Bindungen und kann eine Polymerverbindung oder eine Verbindung, die nicht poylmer ist, sein. Diese Verbindungen sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und werden zum Beispiel in den U.S. Patenten Nrn. 3,159,662 von Ashby, 3,220,972 von Lamoreaux und 3,410,886 von Joy offenbart.

[0049] Einige Klassen von Verbindungen mit mindestens zwei an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen, die in der Endung eingesetzt werden können, sind:

(a) Organohydrosilane mit der Summenformel:

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

in der
jeder Rest R^3 gleich oder verschieden sein kann und einen organischen Rest darstellt, der vorzugsweise aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten, einwertigen Alkoxykohlenwasserstoffresten und halogenierten, einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist,
a eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 ist und
die Summe von a und b gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von c ist;

(b) Organohydrocyclopolysiloxane mit der Summenformel:

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

in der
R^3 wie vorstehend definiert ist,
feine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 18 ist,
d eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und vorzugsweise kleiner oder gleich f ist und
die Summe von d und e gleich dem Doppelten von f ist; und

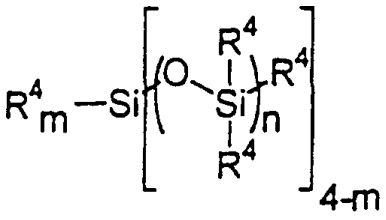
(c) Organohydropolysiloxanpolymere oder -copolymere mit der Summenformel:

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

in der
R^3 wie vorstehend definiert ist,
j eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 10.000 ist,
g eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und kleiner oder gleich j ist und die Summe von g und h gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von j ist.

[0050] Die durch R^3 wiedergegebenen Reste schließen beispielsweise geradkettige und verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Octyl- und Octadecylgruppen; Cycloalkylreste mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen; Aryl-, Aralkyl- und Alkarylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl-, Xylyl-, Benzyl- und Phenylethylgruppen; sowie deren halogensubstituierte Reste, z. B. Chlormethyl-, Chlorphenyl- und Dibromplienylgruppen, ein. Vorzugsweise schließt der Rest R^3 die Methyl- und Phenylgruppe ein. Der Rest R^3 kann auch ein ungesättigter, aliphatischer Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sein, wie ein Alkenyl- oder Cycloalkenylrest, z. B. eine Vinyl-, Allyl- und Cyclohexenylgruppe. Wenn der Rest R^3 ein Rest mit aliphatischer Unsättigung ist, kann die Siliciumverbindung, die Silicium-Wasserstoff-Bindungen enthält, mit sich selbst zu einem Polymer umgesetzt werden.

[0051] Eine weitere Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen, die in dieser Erfindung nützlich ist, ist ein verzweigtes Organohydropolysiloxan mit der allgemeinen Formel:



(F5)

in der
jeder Rest R^4 wie vorstehend für R^3 definiert ist und wobei mindestens zwei, aber vorzugsweise nicht mehr als eine Hälfte aller Reste R^4 im Siloxan Wasserstoffatome sind,
m für 0, 1, 2 oder 3 steht und
n eine Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis etwa 10.000 bedeutet.

[0052] Es ist klar, dass Verbindungen, die mehr als einen wie in (F5) dargestellten Verzweigungspunkt aufweisen, eingesetzt werden können.

[0053] Ebenso sind in der vorliegenden Endung die MQ-Harze als Verbindungen nützlich, die eine Vielzahl von Gruppen mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen enthalten und welche die in (F5) beschriebene Funktionalität besitzen. Diese Polymere enthalten tetrafunktionelle $SiO_{4/2}$- (Q-) Einheiten und $R^dR^eR^fSiO_{1/2-}$ (M–) Einheiten, wobei die Reste R^d, R^e und R^f Vinyl-, Methyl-, Phenyl-, Ethyl-, Hydroxygruppen oder Wasserstoffatome sind. MQ-Harze, bei denen die Reste R^d und R^e Methylgruppen sind und R^f ein Wasserstoffatom ist, sind zur Verwendung als ethylenisch ungesättigte Verbindungen in dieser Endung am besten geeignet. Typischerweise werden diese nicht als der alleinige Vernetzungsmittelbestandteil in der Formulierung verwendet, sondern vielmehr in Kombination mit anderen Vernetzungsmittelbestandteilen, insbesondere den in (F4) gezeigten Organohydropolysiloxancopolymeren.

[0054] Die Menge des Vernetzungsmittelbestandteils sollte ausreichen, um für den gewünschten Grad an Vernetzung der Siliconmasse zu sorgen. Zum Teil aufgrund des weiten Bereichs an annehmbaren Molekulargewichten für den Polymerbestandteil und/oder den Vernetzungsmittelbestandteil wird derzeit angenommen, dass diese Menge am besten durch das Verhältnis der SiH-Gruppen zu den funktionellen (z. B. Vinyl-) Gruppen in der Masse beschrieben wird. Das gegenwärtig bevorzugte Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen („SiH : F") liegt zwischen 1 : 1 und 20 : 1. Stärker bevorzugt liegt das SiH : F-Verhältnis zwischen 1 : 1 und 10 : 1. Am stärksten bevorzugt liegt das SiH:F-Verhältnis zwischen 1,3 : 1 und 4 : 1. Die derzeit bevorzugte Menge des Vernetzungsmittelbestandteils beträgt zwischen 0,2 und 90 Gew.-%. Stärker bevorzugt beträgt die Menge des Vernetzungsmittelbestandteils zwischen 0,2 und 20 Gew.-%. Am stärksten bevorzugt beträgt die Menge des Vernetzungsmittelbestandteils zwischen 0,2 und 10 Gew.-%.

[0055] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren schließen diejenigen Verbindungen ein, welche die Additionsreaktion zwischen den ethylenisch ungesättigten Gruppen und den Gruppen mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen fördern oder erleichtern. Beispiele für geeignete Katalysatoren schließen Platin- oder Platinverbindungskatalysatoren, für die beispielhaft Chlorplatinsäure, ein Komplex von Chlorplatinsäure und einem Alkohol, ein Komplex von Platin und einem Olefin, ein Komplex von Platin und einem Keton, ein Komplex von Platin und einem Vinylsiloxan, kolloidales Platin, ein Komplex von kolloidalem Platin und einem Vinylsiloxan usw. erwähnt werden; Palladium- oder Palladiumverbindungskatalysatoren, für die beispielhaft Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, ein Gemisch aus Palladiumschwarz und Triphenylphosphin usw. erwähnt werden; oder Rhodium- oder Rhodiumverbindungskatalysatoren ein. Ebenfalls zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind durch Strahlung aktivierte Hydrosilylierungskatalysatoren. Beispielsweise können eingesetzt werden: (η^4-Cyclooctadien)diarylplatinkomplexe (wie in U.S. Patent Nr. 4,530,879 von Drahnak beschrieben); (η^5-Cyclopentadienyl)trialkylplatinkomplexe (wie in U.S. Patent Nr. 4,510,094 von Drahnak beschrieben) oder (η^5-Cyclopentadienyl)tri(σ-aliphatische)-platinkomplexe und ein Sensibilisierungsmittel, das sichtbares Licht absorbieren kann (wie in U.S. Patent Nr.

4,916,169 von Boardman et al. beschrieben), mit traditionellen Vinylsiloxanpolymeren und Vernetzungsmitteln. Platin- oder Platinverbindungskatalysatoren werden derzeit bevorzugt. In einer anderen Ausführungsform sind Pt(II)-β-diketonat-Komplexe, wie in U.S. Patent Nr. 5,145,886 offenbart, oder die Photohydrosilylierungskatalysatorsysteme, die in den U.S. Patentanmeldungen Serien-Nrn. 07/626,904 und 07/627,009 beschrieben werden, zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0056] Für Dentalformmassen werden Katalysatoren vom „Karstedt"-Typ, wie nachstehend beschrieben, gegenwärtig am stärksten bevorzugt. Karstedt-Platinkatalysatoren werden in den U.S. Patenten Nrn. 3,715,334; 3,775,452 und 3,814,730 beschrieben. Im allgemeinen müssen zur Herstellung eines Karstedt-Katalysators (A) ein Platinhalogenid und (B) ein komplexierendes Material in Form eines ungesättigten Organosiliciummaterials verwendet werden, wobei das Organosiliciummaterial ausgewählt wird aus:

(a) ungesättigten Silanen mit der Summenformel:

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

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

(b) ungesättigten, linearen oder verzweigten Siloxanen der Summenformel:

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

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
feine ganze Zahl mit einem Mittelwert zwischen 2 bis 10.000 ist,
e eine ganze Zahl mit einem Mittelwert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von d und e gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von f ist; und

(c) ungesättigten, cyclischen Siloxanen der Summenformel:

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

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
e eine ganze Zahl mit einem Mittelwert gleich oder größer als 2 ist,
f eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 3 bis 18 ist und
die Summe von d und e gleich dem Doppelten von f ist.

[0057] Ein Karstedt-Katalysator kann hergestellt werden, indem (1) der Kontakt zwischen einem ungesättigten Organosiliciummaterial, wie vorstehend durch die Formel (F6), (F7) oder (F8) definiert, und einem Platinhalogenid bewirkt wird, wodurch für die Herstellung eines Gemischs mit einer Konzentration an verfügbarem, anorganischem Halogen gesorgt wird, (2) das entstandene Gemisch aus (1) zur Entfernung des verfügbaren, anorganischen Halogens behandelt wird und (3) aus (2) ein Platin-Siloxankomplex mit verfügbarem, anorganischem Halogen von weniger als etwa 0,1 Grammatom Halogen je Grammatom Platin gewonnen wird. Vorzugsweise ist der Komplex im wesentlichen halogenfrei. Wie hier verwendet, bezeichnet der Begriff „verfügbares, anorganisches Halogen" Halogen, das durch eine Modifizierung der ASTM-Bestimmung D-1821-63 für „Inorganic Chloride" nachgewiesen werden kann. Die Vorgehensweise ist im wesentlichen wie beschrieben, außer dass anstelle von Aceton ein Gemisch aus Eisessig und Aceton eingesetzt wird. Die zum Bestimmen der Grammatome Platin in den Platin-Siloxan-Komplexen angewandte Vorgehensweise war Atomabsorptionsspektroskopie. Zum Beispiel das Verfahren von R. Dockyer und G. F. Hames, Analyst, 84 (1959), 385.

[0058] Die von R in den Formeln F6, F7 und F8 eingeschlossenen Reste sind beispielsweise Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl- und Dodecylgruppen; Cycloalkylreste, wie Cyclohexyl-, Cycloheptylgruppen; Aryl- und Alkarylreste, wie Phenyl-, Naphthyl-, Tolyl-, Xylylgruppen; sowie Aralkylreste, wie Benzyl-, Phenylethyl-, Tolylethyl- und Phenylpropylgruppen. Die von R' in den Formeln F6, F7 und F8 eingeschlossenen Reste sind beispielsweise aliphatisch ungesättigte Reste, wie Ethinyl-, 1-Propinyl- und 2-Propinylgruppen; Vinyl-, Allyl-, 10-Undecenyl- und Cycloalkenylreste, wie Cyclopentenyl-,

Cyclohexenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenylgruppen.

[0059] Die in Formel (F6) eingeschlossenen, ungesättigten Silane sind beispielsweise Tetravinylsilan, Triallylmethylsilan, Divinyldimethylsilan, Trivinylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Divinylmethylethoxysilan, Divinylmethylacetoxysilan und dergleichen.

[0060] Bei den ungesättigten Siloxanen der Formel (F7) sind beispielsweise Disiloxane eingeschlossen mit der Formel:

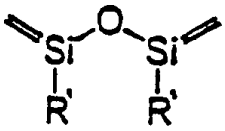
$$R_gR'_hSiOSiR'_{h'}R_{g'} \qquad (F9)$$

in der
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
die Summe von h und h' eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens eins, vorzugsweise mindestens zwei ist,
die Summe von g und h gleich 3 ist und
die Summe von g' und h' gleich 3 ist.

[0061] Als Disiloxane der Formel (F9) sind beispielsweise 1,1-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, Hexavinyldisiloxan, 1,1,3-Trivinyltriethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetravinyldimethyldisiloxan, 1,3,5-Trivinyl-1,1,3,5,5-pentamethyltrisiloxan und 1,3-Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-diphenyldisiloxan eingeschlossen.

[0062] Ebenso sind bei den ungesättigten Siloxanen der Formel (F8) Cyclopolysiloxane eingeschlossen. Beispielsweise sind 1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxan, 1,3,5,7-Tetraallyl-1,3,5,7-tetraphenylcyclotetrasiloxan, 1,3-Divinyloctamethylcyclopentasiloxan und 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan eingeschlossen.

[0063] Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen Platin-Siloxan-Komplexe von Platin und Organosiloxanen der Formel (F7) und (F8) entsprechend der vorstehend beschriebenen Durchführung der Endung hergestellt, indem ein Platinhalogenid und ein ungesättigtes, lineares, verzweigtes oder cyclisches Siloxan der Formel (F7) oder (F8) mit mindestens einer strukturellen Einheit der folgenden Formel verwendet wird,



(F10)

in der die nicht abgesättigten Valenzen („Si=") der vorstehenden strukturellen Einheit durch die Reste R, R' und Sauerstoff abgesättigt sein können und wobei die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind. Am stärksten bevorzugt ist R' eine Vinylgruppe.

[0064] Die bei der Durchführung der Erfindung einsetzbaren Platinhalogenide sind beispielsweise $H_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$ und Metallsalze, wie $NaHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $Na_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$ und $K_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$. Außerdem können $PtCl_4 \cdot n\ H_2O$ und Halogenide vom Platin(II)-Typ eingesetzt werden, wie $PtCl_2$, $Na_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $H_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $NaHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, K_2PtBr_4 und Platinhalogenidkomplexe mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie von Ashby in den Patenten 3,159,601 und 3,159,662 gelehrt, zum Beispiel $[(CH_2{=}CH_2)PtCl_2]_2$, $(PtCl_2 \cdot C_3H_6)_2$ usw. Andere Platinhalogenide, die eingesetzt werden können, werden von Lamoreaux in Patent 3,220,972 aufgeführt, wie das Reaktionsprodukt von Chlorplatinsäure-hexahydrat und Octylalkohol.

[0065] Die Menge des Platinkomplexbestandteils sollte ausreichen, um innerhalb einer vernünftigen Zeit für den gewünschten Grad an Vernetzung der Siliconmasse zu sorgen. Zum Teil aufgrund des weiten Bereichs an annehmbaren Molekulargewichten für den Polymerbestandteil wird derzeit angenommen, dass diese Menge am besten durch das Verhältnis von Pt-Atomen zu den funktionellen Gruppen in der Zusammensetzung beschrieben wird. Das gegenwärtig bevorzugte Verhältnis von Pt-Atomen zu funktionellen Gruppen („Pt : V") liegt zwischen 1 : 2 und 1 : 2000. Stärker bevorzugt liegt das Pt : V-Verhältnis zwischen 1 : 10 und 1 : 1000. Am stärksten bevorzugt liegt das Pt : V-Verhältnis zwischen 1 : 30 und 1 : 500. Vorzugsweise ist der Katalysator in einer Menge von etwa 5 bis etwa 1000 Gewichtsteilen pro 1.000.000 Gewichtsteile der Gesamtzusammensetzung vorhanden, stärker bevorzugt von etwa 20 bis 500 Gewichtsteilen pro 1.000.000 Gewichtsteile der Gesamtzusammensetzung.

[0066] Ein „die Härtung anzeigender Farbstoff wird der härtbaren Zusammensetzung zum visuellen Anzeigen des Ausmaßes der Hydrosilylierungsreaktion (z. B. dem Ausmaß der Vernetzungsreaktion) hinzugefügt. Der die Härtung anzeigende Farbstoff zeigt in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung und ist in einer härtbaren Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass er vor der durchgeführten Härtungsreaktion, eine erste Farbe aufweist und nach der durchgeführten Härtungsreaktion, eine zweite Farbe aufweist. Hierbei wird „Farbe" so verstanden, dass sichtbare Fluoreszenz eingeschlossen ist. Die erste Farbe und die zweite Farbe sind verschieden und können in der Zusammensetzung leicht mit dem bloßen Auge oder einem geeigneten Instru-

ment, wie einem Spektralphotometer, Colorimeter oder Fluorimeter, beobachtet werden. Vorzugsweise kann der Farbunterschied leicht mit dem bloßen Auge durch Vergleich der zweiten Farbe der Zusammensetzung mit einem Referenzfarbstandard beobachtet werden (z. B. einen bedruckten Karte, eines bedruckten Etiketts oder eines gefärbten Kunststoffteils, wie eine gefärbte Dentalabdruckkunststoffschale), der näherungsweise entweder die erste Farbe der Zusammensetzung (d. h. eine Farbabweichung wird beobachtet) oder stärker bevorzugt die zweite Farbe der Zusammensetzung (d. h. eine Farbübereinstimmung wird beobachtet) aufweist. In ähnlicher Weise kann die zweite Farbe der Zusammensetzung mit einer anderen Zusammensetzung verglichen werden, die näherungsweise die zweite Farbe der ersten Zusammensetzung aufweist. Beispielsweise schließt ein üblicherweise angewandtes Dentalabdruckverfahren ein „Zwei-Phasen-"System ein, das ein „Knetmassen-" Material und ein getrenntes „Spül(wash)" material umfasst. In der vorliegenden Erfindung kann die Zugabe eines die Härtung anzeigenden Farbstoffs zu einem oder beiden Materialien gewählt werden. Zum Beispiel kann eines dieser Materialien (z. B. die Spülflüssigkeit) einen die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten und beim Härten die Farbe ändern, wodurch es mit der unveränderten Farbe des anderen Materials (z. B. der Knetmasse) übereinstimmt. In einer anderen Ausführungsform können die Knetmasse und die Spülflüssigkeit jeweils einen anderen, die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten (also unterschiedliche Anfangsfarben aufweisen) und beim Härten die Farbe ändern, wodurch sie miteinander „übereinstimmen". Stärker bevorzugt wird die Farbänderung so deutlich, dass die Farbänderung leicht von einem Beobachter „erkannt" werden kann, selbst ohne die Notwendigkeit eines Referenzfarbstandards.

[0067] Die erste Farbe des Farbstoffs (d. h. bevor die Härtungsreaktion bewirkt ist) ist typischerweise mäßig intensiv und kann eigentlich jede beliebige mit dem Auge wahrnehmbare Farbsättigung annehmen. Die zweite Farbe des Farbstoffs (d. h. nachdem die Härtungsreaktion bewirkt wurde) kann entweder eine abweichende Farbe sein oder überhaupt keine Farbe sein (d. h. der die Härtung anzeigende Farbstoff wurde zu einem farblosen Zustand „ausgebleicht" und die natürliche Farbe der Zusammensetzung ohne den Farbstoff wird beobachtet). Es wird auch erwartet, dass ein geeigneter, die Härtung anzeigender Farbstoff zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sich in Folge der Härtungsreaktion von einem sichtbar farblosen Zustand zu einem farbigen Farbstoff verändern kann. Beispielsweise kann sich ein farbloser Farbstoff mit starker Absorption im nahen Infrarot zu einem sichtbares Licht absorbierenden Farbstoff usw. verändern. Eine Änderung der Fluoreszenzfarbe oder -intensität ist eine weitere Möglichkeit.

[0068] Die erfindungsgemäße Farbänderung lässt sich mit dem Ausmaß der Hydrosilylierungsreaktion in Beziehung setzen (kann z. B. mit dem Härtungsausmaß der härtbaren Zusammensetzung in Beziehung gesetzt werden). Die Geschwindigkeit der Farbänderung kann in Abhängigkeit von dem besonderen, die Härtung anzeigenden Farbstoff, der verwendet wird, der Menge des die Härtung anzeigenden verwendeten Farbstoffs (relativ zu den anderen wirksamen Bestandteilen der Zusammensetzung) und/oder ob andere Indikatorhilfsstoffe in der Zusammensetzung vorhanden sind, eingestellt werden. In ähnlicher Weise kann der Zeitpunkt, zu welchem die Farbänderung relativ zur Vernetzungsreaktion auftritt, eingestellt werden. Wie nachstehend demonstriert, ermöglicht dies die Bereitstellung von Zusammensetzungen, die eigentlich an jedem gewünschten Punkt in der Härtungsreaktion reproduzierbar eine Farbänderung zeigen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform verändert der die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe, um den Gelpunkt des Abdruckmaterials anzuzeigen, oder er verändert die Farbe, um den Aushärtungszeitpunkt des Abdruckmaterials zu zeigen.

[0069] Zweikomponentige härtbare Zusammensetzungen werden typischerweise so zubereitet, dass sie, bevor sie zu einer Komponente kombiniert werden, für verhältnismäßig lange Zeiträume „lagerstabil" (d. h. bei der Lagerung stabil) sind. Dies kann erreicht werden, beispielsweise, indem der Katalysatorbestandteil vom Vernetzungsmittelbestandteil getrennt wird. Die Härtungsreaktion wird begonnen, indem die beiden Komponenten zusammengemischt werden. Dies kann manuell (z. B. durch Zusammenmischen oder -kneten zweier Pasten von Hand, bis eine homogene Paste entstanden ist) oder unter Verwendung eines statischen Mischers oder eines anderen mechanischen Mischers geschehen.

[0070] Die Verarbeitungsdauer eines zweikomponentigen Materials steht für die Zeit zwischen dem Start der Aushärtungsreaktion, z. B., wenn das Vinylgruppen enthaltende Organopolysiloxan, das Organohydropolysiloxan und der Platinkatalysator zusammengemischt werden, und dem Zeitpunkt, zu dem die Aushärtungsreaktion bis zu einem Punkt abgelaufen ist, an welchem es für den beabsichtigten Verwendungszweck des Systems nicht länger praktikabel ist, weitere physikalische Arbeit an dem System zu verrichten, z. B. es umzuformen. Wenn die Reaktion bis zu diesem späteren Punkt abgelaufen ist, wird gesagt, das Material hat seinen Gelpunkt erreicht. Die Verarbeitungsdauer stellt vorzugsweise genügend Zeit bereit, um die Zusammensetzung bequem zu mischen und sie in die gewünschte Form zu bringen, aber nicht so viel Zeit, dass die Aushärtungsdauer unvernünft verzögert wird. Für Dentalabdruckmassen beträgt die Verarbeitungsdauer unter den Verwendungsbedingungen vorzugsweise mehr als 30 Sekunden, stärker bevorzugt mehr als 1 Minute und am stärksten bevorzugt mehr als 2 Minuten. Längere Verarbeitungsdauern können auch annehmbar sein. Eine Anzeige des Endes der Verarbeitungsdauer kann erreicht werden, indem die zeitliche Festlegung der Farbänderung so eingestellt wird, dass sie mit dem Einsetzen des Gelpunkts des Materials zusammenfällt oder diesem gerade vorausgeht. Diese Anzeige ist sehr nützlich, da sie dazu dient, den Anwender visuell vor dem Ein-

setzen des Gelpunkts und dem Ende der Verarbeitungsdauer zu warnen. Falls gewünscht, kann diese Farbänderung so eingestellt werden, dass sie wenige Momente vor diesem Gelpunkt auftritt, wodurch für eine längere Warndauer gesorgt wird und dem Anwender nötigenfalls Zeit gewährt wird, sich zu beeilen, um die Prozedur oder den Vorgang zu beenden.

[0071] Die Aushärtungsdauer eines Abdruckmaterials steht für die Zeit, zu welcher ausreichendes Härten eingetreten ist, wodurch das Entfernen des Siliconabdruckmaterials von der nachzubildenden Oberfläche, ohne eine dauerhafte Verformung des Siliconmaterials zu verursachen, gestattet wird. Die Aushärtungsdauer einer Beschichtung steht für die Zeit, zu welcher ausreichendes Härten eingetreten ist, wodurch es möglich wird, die Beschichtung weiter zu verarbeiten oder in anderer Weise für den beabsichtigten Zweck zu verwenden, ohne die Beschichtung physisch zu beschädigen. Für ein Abdruckmaterial kann die Aushärtungszeit angenähert werden, indem das Torsionsmoment der reagierenden Zusammensetzung mittels eines Schwingungsrheometers gemessen wird, das bei der gewünschten Temperatur gehalten wird (z. B. bei der gleichen Temperatur gehalten wird, wie sie bei der Verwendung anzutreffen ist). In dem Maß, wie das Material härtet, steigt der Wert des Torsionsmoments an. Wenn das Torsionsmoment einen maximalen Wert erreicht, wird das Material als vollständig ausgehärtet bezeichnet. Für die praktische Verwendung von Dentalabdruckmassen und die Zwecke dieser Erfindung, wird der Zeitpunkt, zu welchem das Torsionsmoment 90% seines maximalen Werts erreicht, als die Aushärtungsdauer definiert (diese Zeit wird auch als „T90" bezeichnet). Im allgemeinen werden kürzere Aushärtungszeiten gegenüber längeren Aushärtungszeiten bevorzugt. Für Dentalabdruckmassen beträgt die Aushärtungsdauer vorzugsweise weniger als 10 Minuten. Stärker bevorzugt beträgt die Aushärtungsdauer weniger als die Summe von 5 Minuten plus der Verarbeitungsdauer. Am stärksten bevorzugt ist die Aushärtungsdauer gerade etwas länger als die erwünschte Verarbeitungsdauer. Eine Anzeige des Eintretens des Aushärtungszeitpunkts kann erreicht werden, indem die zeitliche Festlegung der Farbänderung so eingestellt wird, dass sie mit dem Aushärtungszeitpunkt des Materials zusammenfällt oder gerade nach diesem eintritt. Die visuelle Anzeige ist sehr nützlich, da sie dazu dient, den Anwender auf das Ende des Aushärtens aufmerksam zu machen, und unerwünschte und versehentliche Entfernung oder Verformung des Materials, bevor dieses vollständig ausgehärtet ist, verhindert. Falls gewünscht, kann diese Farbänderung so eingestellt werden, dass sie wenige Momente nach dem Aushärtungszeitpunkt eintritt, wodurch für eine Sicherheitsreserve gesorgt wird.

[0072] Für Dentalabdruckmaterialien wird oft ein Abguss des Dentalgewebes angefertigt, indem flüssiger Gips, Wachs oder ein anderes härtbares Material (z. B. ein härtbares, flüssiges Epoxymaterial) in den ausgehärteten Abdruck gegossen wird. Unglücklicherweise kann die Oberfläche des Abgusses beschädigt sein, wenn das Abdruckmaterial während der Zeit, in der das Abgussmaterial mit dem Abdruck in Kontakt ist und selbst hart wird, Gas entwickelt. Das entwickelte Gas kann auf der Oberfläche des Abgussmaterials Bläschen erzeugen und das Abgussmaterial von der nachzubildenden Oberfläche verdrängen, wodurch ein dauerhafter Fehler im Abguss erzeugt wird. Um dieses Problem zu vermeiden, ist es üblich, das Gießen des Abgusses so lange zu verzögern, bis vom Abdruckmaterial angenommen wird, dass es vollständig ausgehärtet ist. Dies ermöglicht dem Abdruckmaterial vollständiges Entgasen, bevor das Abgussmaterial in den Abdruck gegossen wird. Eine Anzeige des Eintretens dieses gewünschten „Gießzeitpunkts" kann erreicht werden, indem die zeitliche Festlegung der Farbänderung so eingestellt wird, dass sie mit dem Ende der schädlichen Gasentwicklung zusammenfällt oder gerade nach diesem eintritt. Diese visuelle Anzeige ist sehr nützlich, da sie dazu dient, den Anwender darauf aufmerksam zu machen, wann sicher ist, den Abdruck „auszugießen", und unerwünschtes und versehentliches Gießen des Abgussmaterials vor der vollständigen Gasentwicklung aus dem Abdruckmaterial verhindert.

[0073] Zusätzlich zum Überwachen der gesamten Härtungsreaktion einer härtbaren Zusammensetzung kann der die Härtung anzeigende Farbstoff auch verwendet werden, um kleinere, örtlich begrenzte Bereiche auf einer härtbaren Zusammensetzung anzuzeigen, an denen unvollständiges Härten erfolgt sein kann. Ein wiederkehrendes Problem beim Anfertigen von Dentalabdrücken berührt das örtlich begrenzte „Vergiften" des Abdruckmaterials, wodurch das Härten des Materials verlangsamt oder verhindert werden kann. Dies kann beispielsweise eintreten, wenn ein „Gift" von der nachzubildenden Oberfläche in das Abdruckmaterial übertragen wird. Dies kann geschehen, wenn des Zahnarzt oder sein Assistent die Zahnoberfläche, von der der Abdruck genommen werden soll, mit einer Verunreinigung berührt und die Verunreinigung dann mit dem Abdruckmaterial in Kontakt kommt. Eine häufige Quelle der Verunreinigung ist ein vom Gesundheitspflegeanbieter getragener Latexhandschuh. Die auf vielen Latexhandschuhen gefundenen Verunreinigungen können das Härten des Siliconabdruckmaterials verlangsamen oder hemmen. Eine andere häufige Quelle von Verunreinigungen schließt Dentalverbundstoffe und -klebstoffe auf Acrylat-Basis und Methacrylat-Basis ein. Unglücklicherweise kann die Übertragung eine Verunreinigung auf die Zahnoberfläche vom Zahnarzt nicht immer leicht beobachtet werden. Gleichfalls können durch derartige Verunreinigungen verursachte, örtlich begrenzte Fehler nicht einfach durch Ansehen der aus herkömmlichen Abdruckmaterialien hergestellten Abdrücke beobachtet werden. Wenn diese örtlich begrenzte Verzögerung an einer kritischen Fläche auftritt, kann jedoch der Abdruck ruiniert sein, d. h. den abzubildenden Zahn nicht exakt wiedergeben, wodurch bewirkt wird, dass eine fehlerhafte Kon-

struktion (z. B. Krone) hergestellt wird. Indem der die Härtung anzeigende Farbstoff der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann der Gesundheitspflegeanbieter unmittelbar jegliche kontaminierte Fläche des Abdruckmaterials beobachten. Dies kann visuell geschehen, indem die Oberfläche des Abdruckmaterials betrachtet wird, nachdem es dem Mund entnommen wurde. Falls irgendwelche Flächen eine unveränderte Farbe (oder nicht innerhalb von etwa 30 Sekunden eine vollständig geänderte Farbe) zeigen, dann kann der Abdruck schlecht sein und sollte erneut abgenommen werden. Dies spart die Anfertigungskosten einer nicht sauber sitzenden Krone oder Konstruktion. Zudem kann der Zahnarzt dadurch wiederkehrende Probleme in seiner Arbeitsweise aufspüren und dementsprechend ausgleichen. Anzumerken ist, dass bestimmte Bereiche des Abdrucks selbst unter optimalen Bedingungen die Farbe später ändern können als andere Bereiche. Beispielsweise ist die Zahnoberfläche etwas kühler als das umgebende Zahnfleisch. Dies kann bewirken, dass das an den Zahn angrenzende Abdruckmaterial langsamer aushärtet als das an das Zahnfleich angrenzende Abdruckmaterial. Diese zeitliche Verzögerung ist normalerweise sehr kurz.

[0074] Für Beschichtungszusammensetzungen kann der die Härtung anzeigende Farbstoff verwendet werden, um den Beschichtungsvorgang (on-line oder off-line) zu überwachen. Das Ausmaß des Härtens, die Einheitlichkeit des Härtens oder die Gesamtqualität der Beschichtung können wirksam durch Beobachten der Farbe der Zusammensetzung überwacht werden. Vorzugsweise wird eine Bleichreaktion eingesetzt, um eine gründlichere Prüfung zu gestatten und/oder um für die beabsichtigte Verwendung unauffällig zu sein. Wenn beispielsweise einer oder mehrere Bereiche der Beschichtung nicht ausreichend gehärtet sind (z. B. nach einer Wärmebehandlung oder dem Bestrahlen mit sichtbarem oder UV-Licht), bleibt die Farbe des die Härtung anzeigenden Farbstoffs unverändert. Zudem können in ähnlicher Weise unvollständige Beschichtungen aufgespürt werden.

[0075] Wie vorstehend erwähnt, liefert der die Härtung anzeigende Farbstoff eine visuellle Anzeige des Ausmaßes der Härtung einer härtbaren Zusammensetzung. Die Farbänderung eines Farbstoffs kann mittels einer geeigneten Nachweisvorrichtung beobachtet werden, wie eines Instruments (z. B. ein Spektralphotometer, Florimeter oder Colorimeter), oder mit dem menschlichen Auge. In Abhängigkeit von der beachsichtigten Verwendung der härtbaren Zusammensetzung kann die eine oder andere Nachweisvorrichtung bevorzugt sein. Beispielsweise wird für Dentalabdruckmaterialien angenommen, dass die Beobachtung der Farbänderung gewöhnlich mit dem bloßen Auge (oder gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von korrigierenden Sehhilfen) durchgeführt wird. Für Beschichtungszusammensetzungen (z. B. Beschichtungen auf Folien, die als Trennmedien verwendet werden) wird angenommen, dass ein off-line- oder on-line-Instrument wirksam verwendet werden kann, um die Farbänderung und demzufolge das Härten der Beschichtung zu beobachten.

[0076] Die Größe der Farbänderung, die vom Farbstoff in einer gegebenen Zusammensetzung gezeigt wird, braucht lediglich diejenige Größe der Änderung zu sein, die durch die Nachweisvorrichtung exakt gemessen oder erkannt werden kann. Es ist klar, dass ein Instrument, wie ein Spektralphotometer ziemlich kleine Farbänderungen reproduzierbar nachweisen kann. Im Gegensatz dazu kann das menschliche Auge, insbesondere wenn die Beleuchtung veränderlich ist, kleine Farbänderungen nicht bemerken oder „erinnern", wenngleich das menschliche Auge beim direkten Vergleich zweier Farben sehr kleine Farbunterschiede zu erkennen vermag (z. B. der Vergleich Seite-an-Seite unter Verwendung einer Referenzstandardfarbe). Für Dentalabdruckmaterialien ist die Größe der Farbänderung vorzugsweise ausreichend, dass beim Seite-an-Seite-Vergleich zweier Farben mit dem menschlichen Auge ein Farbunterschied beobachtbar ist. Stärker bevorzugt ist der Farbunterschied leicht beobachtbar, d. h. der Unterschied wird gleich nach einer kurzen Beobachtungszeit erkannt. Am stärksten bevorzugt ist die Farbänderung ohne Bezug auf einen Seite-an-Seite-Vergleich beobachtbar. Das heißt, der Betrachter kann einen Unterschied zwischen der zweiten Farbe und der „erinnerten" ersten Farbe der Zusammensetzung entdecken und erkennen.

[0077] Falls gewünscht, kann das Erkennen einer Farbänderung erleichtert werden, indem eine bequem angebrachte Referenz für den ersten oder zweiten Farbstandard bereitgestellt wird. Der Betrachter kann die Farbe der Zusammensetzung mit der Referenz für den ersten oder zweiten Farbstandard vergleichen. Dies ermöglicht dem Betrachter, die Farbänderung leichter zu entdecken. Wenn der Referenzstandard mit der ersten Farbe der Zusammensetzung übereinstimmt, entdeckt der Betrachter eine kleine Änderung der Farbe der Zusammensetzung, weg von der Referenz des ersten Farbstandards. Diese erste Beobachtung eines Farbunterschied kann als der erste interessierende Indikatorpunkt verwendet werden. Wenn der Referenzstandard mit der zweiten Farbe der Zusammensetzung übereinstimmt, wird dem Betrachter anfangs ein Farbkontrast zwischen dem Referenzstandard und der härtbaren Zusammensetzung (d. h. eine Farbabweichung) präsentiert. Dieser Unterschied wird in dem Maß, wie die Zusammensetzung härtet, kleiner und verschwindet letztlich vorzugsweise. Wenn die zwei Farben schließlich übereinstimmen, hat der Farbstoff seine zweite Farbe angenommen und der Indikatorpunkt ist erreicht.

[0078] Der Referenzstandard kann beispielsweise als ein separater Farb- „chip" oder als bedruckte Karte bereitgestellt werden. Dieser Chip oder diese Karte können zum Seite-an-Seite-Vergleich gegen die härtende Zusammensetzung gehalten werden. In einer anderen Ausführungsform kann zur Bequemlichkeit, wenn Dentalabdruckmaterialien verwendet werden, der Referenzstandard direkt auf eine Abdruckschale aufgetragen sein

(z. B. als Anstrich oder Etikett oder als natürliche Farbe der geformten Abdruckschale).

[0079] Falls gewünscht, kann die härtbare Zusammensetzung auch (einen) zusätzliche(n) die Härtung anzeigende(n) Farbstoff oder Farbstoffe umfassen (d. h. die Zusammensetzung kann zwei oder mehr verschiedene die Härtung anzeigende Farbstoffe umfassen). Der oder die zusätzlichen, die Härtung anzeigenden Farbstoffe können verwendet werden, um für zusätzliche Indikatorpunkte zu sorgen oder um einen Indikatorpunkt zu verbessern. Beispielsweise können ein zweiter die Härtung anzeigender Farbstoff und der erste die Härtung anzeigende Farbstoff in der härtbaren Zusammensetzung zusammen für eine erste Farbe sorgen (d. h. bevor das Härten eingetreten ist). Der erste die Härtung anzeigende Farbstoff kann genau so angepasst sein, dass ein Punkt in der Härtungsreaktion überwacht wird (z. B. die Länge der Verarbeitungsdauer), und der zweite die Härtung anzeigende Farbstoff kann genau so angepasst sein, dass ein anderer Punkt der Härtungsreaktion überwacht wird (z. B. der Aushärtungszeitpunkt). Wenn die Zusammensetzung den Gelpunkt erreicht (d. h. die Länge der Verarbeitungsdauer), ändert der erste die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe oder bleicht aus. Dies ist als eine Farbänderung in der Zusammensetzung beobachtbar (die Zusammensetzung behält die Farbe des zweiten die Härtung anzeigenden Farbstoffs und jegliche verbleibende Farbe des ersten die Härtung anzeigenden Farbstoffs). In dem Maß, wie die Reaktion fortschreitet und der Aushärtungszeitpunkt erreicht wird, ändert der zweite die Härtung anzeigende Farbstoff die Farbe, wodurch bewirkt wird, dass die Zusammensetzung eine dritte und endgültige Farbe aufweist.

[0080] Zudem kann, falls gewünscht, die härtbare Zusammensetzung auch einen zusätzlichen, die Härtung nicht anzeigenden Farbstoff oder Pigment umfassen. Der die Härtung nicht anzeigende Farbstoff oder Pigment verändert die Farbe der Zusammensetzung von ihrem natürlichen Zustand und kann sich mit der ersten Farbe des die Härtung anzeigenden Farbstoffs kombinieren, wodurch eine erste Farbe der Zusammensetzung bereitgestellt wird, die sich sowohl von der Farbe des ersten die Härtung anzeigenden Farbstoffs als auch der natürlichen Farbe der Zusammensetzung unterscheidet. Beispielsweise ist bekannt, dass ein blauer Farbstoff und ein gelber Farbstoff eine grüne Farbe ergeben. Wenn der blaue Farbstoff ein die Härtung anzeigender Farbstoff ist (z. B. ein Farbstoff, der sich von blau nach farblos verändert, wenn der Indikationspunkt erreicht ist) und der gelbe Farbstoff ein die Härtung nicht anzeigender Farbstoff ist, hat die Zusammensetzung anfangs eine grüne Farbe und ändert diese am interessierenden Punkt in eine gelbe Farbe. Andere Farbkombinationen können in Abhängigkeit von der gewünschten Farbänderung und/oder der gewünschten Anfangs- oder Endfarbe eingesetzt werden.

[0081] Der die Härtung anzeigende Farbstoff sollte in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um für eine visuelle Anzeige des Umfangs der Hydrosilylierungsreaktion zu sorgen. Die benötigte Menge des die Härtung anzeigenden Farbstoffs hängt von einer Anzahl von Faktoren ab, einschließlich der natürlichen Farbe der Zusammensetzung und der gewünschten Größe der Farbänderung (z. B. weniger Farbänderung kann nötig sein, wenn der Detektor empfindlicher ist; mehr Farbänderung kann nötig sein, wenn die Farbänderung schlecht sichtbar ist). Zudem hängt die benötigte Menge an Farbstoff auch von der Farbstärke des Farbstoffs ab. Der die Härtung anzeigende Farbstoff sollte genügend Farbstärke besitzen, um die Masse wirksam zu färben und für die notwendige Farbänderung zu sorgen. Ein übliches Maß der Farbstärke ist der „Extinktionskoeffizient" des Farbstoffs. Im allgemeinen werden Farbstoffe mit höherem Extinktionskoeffizient aufgrund ihres größeren Färbebeitrags je Molekül bevorzugt. Wenngleich Farbstoffe mit niedrigerem Extinktionskoeffizient nicht bevorzugt sind, können sie nichtsdestotrotz eingesetzt werden, üblicherweise in etwas höherer Konzentration. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe besitzen einen molaren Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektrum von mindestens 1.000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$, stärker bevorzugt mindestens 10.000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ und am stärksten bevorzugt mindestens 30.000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Zur Verwendung in Dentalabdruckmaterialien sollte die Menge an Farbstoff vorzugsweise eine ausreichende Menge sein, so dass der Beitrag des Farbstoffs zur Farbe der Zusammensetzung leicht mit dem bloßen Auge beobachtet werden kann. Bevorzugte Abdruckmaterialien umfassen zwischen 0,0001 und 0,1 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs (bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzung und, normalisiert auf einen Farbstoff, mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 32.000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$), stärker bevorzugt zwischen 0,0003 und 0,03 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs und am stärksten bevorzugt zwischen 0,001 und 0,015 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs. Fachleuten auf dem Gebiet der Farbstoffchemie ist klar, dass für Farbstoffe mit einem niedrigeren molaren Extinktionskoeffizienten entsprechend größere Mengen des die Härtung anzeigenden Farbstoffs erforderlich sind, um die gleiche Farbintensität wie bei einem die Härtung anzeigenden Farbstoff mit einem höheren molaren Extinktionskoeffizienten zu erreichen. Bevorzugte Beschichtungszusammensetzung umfassen zwischen 0,0002 und 0,2 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs (bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung, aber ausschließlich des Gewichts an etwaigen flüchtigen Lösungsmitteln, die nicht vorhanden sind, wenn die Farbe der Beschichtung zu beobachten ist, und, normalisiert auf einen Farbstoff, mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 32.000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$), stärker bevorzugt zwischen 0,0006 und 0,06 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs und am stärksten bevorzugt zwischen 0,002 und 0,03 Gew.-% des die Härtung anzeigenden Farbstoffs. Eine maximal wirksame Menge eines die Härtung anzeigenden Farbstoffs ist eine Menge, die ausreicht, dass sichtbare

(oder gegebenenfalls nahe infrarote) Strahlung die Beschichtung in ihrer vollen Tiefe durchdringen und ein maximales Signal liefern kann, das mit dem Vorhandensein eines messbaren Signals aus der gesamten Arbeitstiefe der Beschichtung in Einklang steht. Mengen, die eine wirksame Menge übersteigen, neigen dazu, alles an sichtbarer Strahlung im oberen Teil der Beschichtung zu absorbieren und können kein nützliches Signal aus dem unteren Teil liefern, um deren Dicke oder den Umfang an Härtung anzuzeigen. Wenn die Farbe beim Härten ausbleicht, wird es möglich, größere Tiefen zu überwachen. Mengen unterhalb der maximal wirksamen Menge können hochgradig zufriedenstellend oder sogar bevorzugt sein, wenn gewünscht ist, dass das Beschichtungsgewicht dem anfangs gemessenen Signal oder dem Endsignal direkt proportional ist.

[0082] Bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe verändern die Farbe sehr rasch, wenn der Indikatorzeitpunkt (z. B. die Verarbeitungsdauer, Aushärtungsdauer usw.) erreicht wurde. Die Zeit zwischen dem Einsetzen der Farbänderung und dem Ende der Farbänderung wird als „Übergangszeit" bezeichnet. Für Dentalabdruckmaterialien wird eine „typische" Verarbeitungsdauer in Minuten (z. B. 0,5 bis 2 Minuten) gemessen. Basierend auf diesem Zeitrahmen verändern bevorzugte die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zum Überwachen der Verarbeitungsdauer eingesetzt werden, die Farbe innerhalb eines Zeitraums von einer Minute, stärker bevorzugt innerhalb eines Zeitraums von 30 Sekunden. In ähnlicher Weise besitzen typische Dentalabdruckmaterialien eine Aushärtungsdauer von 3 bis 7 Minuten. Basierend auf diesem Zeitrahmen verändern bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe, die zum Überwachen der Aushärtungsdauer eingesetzt werden, die Farbe innerhalb eines Zeitraums von 3 Minuten, stärker bevorzugt innerhalb eines Zeitraums von 2 Minuten und am stärksten bevorzugt innerhalb eines Zeitraums von 1 Minute. Wenn längere Indikatorzeiträume zu überwachen sind, kann eine längere Übergangszeit (d. h. die Zeit, in dem der die Härtung anzeigende Farbstoff eine Änderung der Farbe zeigt) toleriert werden. Für Beschichtungszusammensetzungen bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe ändern die Farbe schnell und zeigen am stärksten bevorzugt eine vollständige Farbänderung vor dem Aufwickeln des beschichteten Gegenstands. Auf diese Weise kann eine Prüfung des beschichteten Gegenstands „on-line" erfolgen.

[0083] Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Anforderungen sollte, und vorzugsweise ist, der die Härtung anzeigende Farbstoff (der eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein kann) in der zu färbenden Zusammensetzung löslich oder dispergierbar. Ein „löslicher", die Härtung anzeigender Farbstoff, wie hier verwendet, ist ein die Härtung anzeigender Farbstoff, der sich, wenn er mit der Anfangs- oder ungehärteten Zusammensetzung (einschließlich jeglicher optionaler Lösungsvermittler, z. B. Co-Lösungsmittel oder grenzflächenaktive Substanzen, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) gemischt wird, unter den gewünschten Verwendungsbedingungen löst, wodurch ein homogenes, gefärbtes Gemisch erzeugt wird. Solche Verwendungsbedingungen schließen die Temperatur (z. B. über den Temperaturbereich, der während der Verwendung und dem Härten der Zusammensetzung auftritt), die Zeit (z. B. die Länge der Zeit, in der sich die Zusammensetzung im ungehärteten Zustand befindet) und die Konzentration (z. B. die Konzentration des die Härtung anzeigenden Farbstoffs in der Zusammensetzung) ein. Ein „dispergierbarer", die Härtung anzeigender Farbstoff, wie hier verwendet, ist ein die Härtung anzeigender Farbstoff, der, wenn er mit der Zusammensetzung (einschließlich jeglicher optionaler Lösungsvermittler, z. B. Co-Lösungsmittel oder grenzflächenaktive Substanzen, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) gemischt wird, unter den gewünschten Verwendungsbedingungen ein makroskopisch homogenes, gefärbtes Gemisch erzeugt. Der Farbstoff kann in Form sehr kleiner Teilchen vorliegen, die in der Zusammensetzung suspendiert sind, d. h. ein Zwei-Phasen-System bilden, bei dem eine Phase aus fein verteilten Teilchen besteht (oft im kolloidalen Größenbereich), die überall in einer Hauptsubstanz verteilt sind, wobei die Teilchen die disperse oder innere Phase und die Hauptsubstanz die kontinuierliche oder externe Phase darstellen. Das Farbstoffteilchen sollte klein genug sein, damit der Farbstoff das Gemisch färbt und in der Lage ist, mit der Zusammensetzung wechselzuwirken, um die Farbe wie gewünscht zu verändern. Wie hier verwendet, ist ein „unlöslicher" oder „nicht dispergierbarer" Farbstoff, der zwecks der Anzeige der Härtung vorgeschlagen wird, ein die Härtung potentiell anzeigender Farbstoff, der, wenn er mit der Zusammensetzung (einschließlich jeglicher optionaler Co-Lösungsmittel, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) gemischt wird, unter den gewünschten Verwendungsbedingungen ein makroskopisch heterogenes, Gemisch erzeugt. Ein makroskopisch heterogenes Gemisch, wie hier verwendet, schließt ein: phasengetrennte Flüssig/Flüssig-Systeme (z. B. Öl und Wasser); Zwei-Phasen-Systeme, die eine granulare oder pulverförmige, feste Phase in einer Flüssigkeit umfassen; und Zwei-Phasen-Systeme, die eine Suspension großer Teilchen in einer Flüssigkeit umfassen, wobei die großen Teilchen die Zusammensetzung nicht färben oder nicht mit der Zusammensetzung wechselwirken, um die Farbe wie gewünscht zu verändern.

[0084] Wie vorstehend erwähnt, kann die Zusammensetzung, die den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthält, gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete Co-Lösungsnittel umfassen. Die Co-Lösungsmittel können verwendet werden, um das Auflösen oder Suspendieren des die Härtung anzeigenden Farbstoffs und/oder anderer Hilfsstoffe in der Zusammensetzung zu erleichtern, um das einheitliche Mischen der Reaktanten zu erleichtern, oder um die Viskosität oder den Fluss der Zusammensetzung einzustellen. Zur Verwendung mit Siliconmassen geeignete Co-Lösungsmittel schließen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan und Lösungsbenzin, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie

Chlorbenzol und Trichlorethan, ein. Es ist wünschenswert, dass das Lösungsmittel für sichtbares Licht durchlässig ist. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise weniger als etwa 70 Gew.-% Co-Lösungsmittel, stärker bevorzugt weniger als 40 Gew.-% Co-Lösungsmittel und am stärksten bevorzugt weniger als etwa 10 Gew.-% Co-Lösungsmittel.

[0085] Bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe sind in der härtbaren Zusammensetzung ohne die Anwesenheit eines Co-Lösungsmittels löslich oder dispergierbar, stärker bevorzugt löslich. Die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit eines Farbstoffs kann, falls nötig oder gewünscht, durch mehrere Maßnahmen eingestellt werden. Beispielsweise kann ein ansonsten unlöslicher oder nicht dispergierbarer Farbstoff an eine andere Verbindung, welche die notwendige oder gewünschte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in der Zusammensetzung besitzt, „angebunden" werden. Vorzugsweise weist das angebundene Farbstoffmolekül Merkmale beider Verbindungen auf (d. h. die Eigenschaften der Härtungsanzeige des Farbstoff und die Löslichkeitsmerkmale der anderen Verbindung). Das Befestigen oder das Anbinden kann kovalent oder ionisch sein. Wenn beispielsweise ionisches Anbinden angewandt wird, kann ein ansonsten unlöslicher, kationischer oder anionischer Farbstoff mit einem geeignet löslichen Anion beziehungsweise Kation verknüpft werden. Das anbindende Ion selbst kann an dem härtbaren Polymer befestigt sein. In einer anderen Ausführungsform kann ein ansonsten unlöslicher, neutraler Farbstoff kovalent an einem anderen Bestandteil befestigt sein, um das entstehende, größere Molekül in der Zusammensetzung löslich oder dispergierbar zu machen. Dies kann typischerweise geschehen, indem der unlösliche Farbstoff an Moleküle der Zusammensetzung befestigt wird, z. B. der Farbstoff an dem härtbaren Siliconpolymer befestigt wird. Selbstverständlich kann auch ein löslicher Farbstoff an die Moleküle der Zusammensetzung befestigt werden. Dies kann in einer Situation erwünscht sein, in der es wichtig ist, dass der Farbstoff nicht aus der gehärteten Zusammensetzung „auswäscht" oder „ausblüht" (z. B. wenn Giftigkeit oder Umweltprobleme von Bedeutung sind).

[0086] Geeignete, die Härtung anzeigende Farbstoffe sind in der härtbaren Zusammensetzung (einschließlich jeglicher optionaler Lösungsvermittler, z. B. Co-Lösungsmittel oder grenzflächenaktive Substanzen, die in der Zusammensetzung vorhanden sind) in einer Konzentration, die ausreicht, um die Zusammensetzung wirksam zu färben, löslich oder dispergierbar, stärker bevorzugt löslich. Vorzugsweise ist der die Härtung anzeigende Farbstoff in der Zusammensetzung ohne die Notwendigkeit der Verwendung eines Co-Lösungsmittels in einer Konzentration löslich oder dispergierbar, die ausreicht, um die Zusammensetzung wirksam zu färben. Stärker bevorzugt ist der die Härtung anzeigende Farbstoff in einer ausreichenden Konzentration löslich oder dispergierbar, so dass der Beitrag des Farbstoffs zur Farbe der Zusammensetzung leicht mit dem bloßen Auge (oder für eine Beschichtungszusammensetzung unter Verwendung einer geeigneten Nachweisvorrichtung) beobachtet werden kann.

[0087] Wie vorstehend erwähnt, zeigen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete, die Härtung anzeigende Farbstoffe in Gegenwart einer Verbindung mit mehreren an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen, einer mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindung und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators eine Farbänderung, wenn die vorstehend erwähnten Verbindungen unter den gewünschten Verwendungsbedingungen (d. h. Zeit, Temperatur, Konzentration in der Zusammensetzung usw.) reagieren können. Ein einfaches und wirksames Verfahren zum Prüfen, ob ein bestimmter Farbstoff potentiell zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist (d. h. noch ohne Betrachtung von Löslichkeits-/Dispergierbarkeits-Problemen), schließt Mischen des Farbstoffs mit den folgenden Modellverbindungen und Beobachten, ob der Farbstoff eine Farbänderung zeigt oder nicht, ein. Dieses Modellsystem unterscheidet sich wesentlich von den Bedingungen, die in einer härtbaren Zusammensetzung auftreten, weil in diesem Modellsystem keine „Härtungs-" Reaktion stattfindet. Darüberhinaus und anzumerken ist, dass ein Lösungsmittelsystem anstelle der Polymermasse einer härtbaren Zusammensetzung eingesetzt wird. Farbstoffe werden entsprechend dem folgenden Prüfverfahren bewertet (nachstehend als „Pentamethyldisiloxantest" bezeichnet). Zuerst werden 500 µg (Mikrogramm) des Farbstoffs in eine 6 ml Ampulle aus klarem Glas mit Schraubverschluss überführt. 500 µl (Mikroliter) Dichlormethan werden dann in die Ampulle pipettiert, gefolgt von 100 µl Pentamethyldisiloxan. Der Farbstoff, das Dichlormethan und Pentamethyldisiloxan werden bis zur Homogenität gemischt. Zu dieser Lösung wird eine wirksame Menge einer „Lösung des Hydrosilylierungskatalysators" gegeben. Geeignete Lösungen des Hydrosilylierungskatalysators und zur Verwendung in diesem Test geeignete, wirksame Mengen solcher Katalysatorlösungen schließen die folgenden Katalysatorlösungen ein:

(A) 25 µl einer Katalysatorlösung, umfassend 25 Gew.-% eines im Handel erhältlichen Katalysators (PC075, erhältlich von United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) in Dichlormethan;

(B) 10 µl einer im Handel erhältlichen Katalysatorlösung (PC072, erhältlich von United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) oder

(C) 10 µl einer Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ in Toluol, wobei der Katalysator einen Pt^0-Komplex und 1,5 Äquivalente (1,5 g mole je Grammatom Pt) Divinyltetramethyldisiloxan umfasst und wobei die Lösung zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin enthält.

[0088] Die Katalysatorlösungen von United Chemical Technology werden in Silicon Compounds Register and

Review – Silicones & Silicon-Containing Polymers – 5. Auflage, Seite 268, herausgegeben von Roy Anderson, G. L. Larson und Craig Smith, Huls America Inc., Piscataway, NJ, weiter beschrieben, wobei dies durch die Bezugnahme hier eingeschlossen ist. Die Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ in Toluol wird ferner im Herstellungsbeispiel 1b und auf Seite 13 in der Doktorarbeit von Nicholas John William Warhurst „Aspects of Some Divinylsiloxane Complexes of Platinum and Rhodium", März 1990, University of Sussex, beschrieben. Die Ampulle wird verschlossen, ungefähr 5 Sekunden bei Zimmertemperatur (25°C) bewegt und die Lösung auf eine Farbänderung (z. B. Bleichen) hin beobachtet. Von den Farbstoffen, die unter diesen Bedingungen innerhalb von 24 Stunden und vorzugsweise innerhalb von weniger als 10 Minuten eine wesentliche Farbänderung (z. B. Bleichen) zeigten, wird angenommen, dass sie geeignete Kandidaten für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind (vorbehaltlich, dass sie die gewünschte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in der Zusammensetzung besitzen, wie vorstehend erörtert). Um zu bestätigen, dass der vorstehende Test korrekt durchgeführt wurde (z. B. dass die gewählte Katalysatorlösung aktiv ist), kann der vorstehende Test unter Verwendung eines Farbstoffs, der demonstriert hat, dass er unter diesen Bedingungen ausbleicht, wiederholt werden. Zum Beispiel ist für Farbstoff Nr. 2 aus Tabelle 1a bekannt, dass er unter diesen Bedingungen in weniger als etwa 10 Minuten ausbleicht und er ist ein für die Verwendung in dieser Erfindung geeigneter Farbstoff. Für den Fall, dass der Farbstoff nicht in 500 µl Dichlormethan löslich ist, kann entweder zusätzliches Dichlormethan (d. h. ausreichend, um den Farbstoff zu lösen) verwendet werden oder ein anderes Lösungsmittel, das den Farbstoff lösen kann und für das bestätigt wurde, dass es nicht das Ausbleichen von Farbstoff Nr. 2, wie vorstehend angezeigt, stört.

[0089] Die Größe der von einem bestimmten, die Härtung anzeigenden Farbstoff gezeigten Farbänderung kann unter Verwendung eines Spektralphotometers für sichtbares Licht in Verbindung mit dem vorstehenden Test gemessen werden. Eine Küvette mit kleinem Volumen und kurzer Weglänge, die 500 µg Farbstoff, 500 µl Dichlormethan und 100 µl Pentamethyldisiloxan enthält, wird im Spektralphotometer positioniert und ihr Absorptionsvermögen für sichtbares, nahes UV- und nahes IR-Licht gemessen. Die Weglänge (oder, falls nötig, die Menge des Farbstoffs) wird so gewählt, dass eine Extinktion von weniger als 4,0 bei λ_{max} bereitgestellt wird. Die Extinktion wird mit derjenigen einer ähnlichen Lösung verglichen, die aber 10 oder 25 µl, wie geeignet, der vorstehend erwähnten Katalysatorlösungen enthält und, wie vorstehend beschrieben, etwa 10 Minuten „ausbleichen" konnte. Für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe zeigen eine 10fache Abnahme der Extinktion (gemessen bei λ_{max}), wenn sie in dieser Weise untersucht werden (d. h. einen Extinktionsverlust von 90%). Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung stärker bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe zeigen eine 100fache Abnahme der Extinktion, wenn sie in dieser Weise untersucht werden (d. h. einen Extinktionsverlust von 99%). Am stärksten bevorzugte, die Härtung anzeigende Farbstoffe zeigen, wenn sie in dieser Weise untersucht werden, eine 10- oder 100fache Abnahme der Extinktion in weniger als etwa 5 Minuten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zeigt das Abdruckmaterial bei 32°C eine Übergangszeit zwischen dem Einsetzen der Farbänderung und dem effektiven Ende der Farbänderung von weniger als drei Minuten.

[0090] Ein einfaches und wirksames Verfahren zur Feststellung des ungefähren Zeitpunkts, der durch einen die Härtung anzeigenden Farbstoff signalisiert wird, umfasst Mischen des Farbstoffs mit der folgenden, härtbaren Modellzusammensetzung und Beobachten, ob der Farbstoff am oder nahe dem Zeitpunkt, an dem die härtbare Modellzusammensetzung aushärtet, wie durch eine Laboruntersuchung, wie Schwingungsrheometrie, bestimmt, eine Farbänderung zeigt oder nicht. Die härtbare Modellzusammensetzung enthält ausgewählte Verbindungen, um die Funktion des Katalysators, der SiH-Verbindung und der Polymerverbindung zu erfüllen. Farbstoffe werden gemäß dem folgenden Testverfahren bewertet. Zuerst werden ungefähr 500 µg Farbstoff in eine 6 ml Ampulle aus klarem Glas mit Schraubverschluss überführt. 1 ml der Grundzusammensetzung B1 aus Herstellungsbeispiel 2 wird mittels Pipette oder Tropfer in die Ampulle überführt, die Lösung wird 3 Minuten mit einem Spatel gemischt und das Gemisch wird visuell auf eine Färbung des Harzes und allgemeine Löslichkeit des Farbstoffs hin untersucht. Falls notwendig können 1 bis 2 Tropfen (ungefähr 0,015 bis 0,03 g) Dichlormethan zugegeben werden, um die Löslichkeit von weniger löslichen Farbstoffen zu fördern. 1 ml der Grundzusammensetzung C2 aus Herstellungsbeispiel 2 wird in die Ampulle überführt und mit einem kleinen Stab gemischt. Die Zusammensetzung wird vor einem weißen Hintergrund plaziert und visuell und manuell auf den Zeitpunkt hin untersucht, an welchem Gelieren eintritt (wie durch eine Viskositätszunahme und den minimalen Fluss beim Umdrehen der Ampulle bewiesen), und den Zeitpunkt, an welchem sich die Farbe ändert. Von den Farbstoffen, die innerhalb der doppelten Zeit der Gelierdauer eine Farbänderung (z. B. Bleichen) zeigen, wird angenommen, dass sie Kandidaten für die Verwendung in der vorliegenden Endung sind. Diese Vorgehensweise kann mit verschiedenen Typen und Mengen von Zusatzstoffen wiederholt werden, um den Zeitpunkt der Farbänderung für die beabsichtigte Verwendung einzustellen.

[0091] Wenngleich nicht beabsichtigt ist, an eineTheorie gebunden zu sein, wird gegenwärtig angenommen, dass geeignete, die Härtung anzeigende Farbstoffe diejenigen Farbstoffe einschließen, welche in Gegenwart einer Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalysators reduziert (z. B. katalytisch hydriert) werden, wenn die vorstehend erwähnten Verbindungen unter den

gewünschten Verwendungsbedingungen (d. h. unter Berücksichtigung von Zeit, Temperatur, Konzentration in der Zusammensetzung usw.) reagieren können. Diese Reaktionen sind im Detail überaus schwierig zu untersuchen. Es wird derzeit angenommen, dass die Reduktion des die Härtung anzeigenden Farbstoffs das Chromophor des Farbstoffs beeinflusst, wobei die Konjugation unterbrochen wird und dadurch seine sichtbare Farbe verändert wird. Den Erfindern ist beispielsweise bekannt, dass 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on in Gegenwart der Verbindung mit an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen, die als Quelle für Wasserstoff dient, und eines Edelmetallhydrosilylierungskatalystors zu 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]amino]-1-phenol reduziert wird.

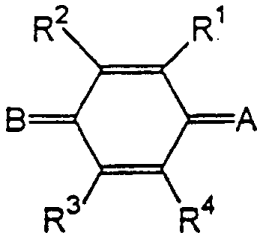
[0092] Von Farbstoffen, welche die Härtung anzeigen können, wird angenommen, dass es verschiedene, konkurrierende Reaktionswege gibt, die das Organohydropolysiloxanvernetzungsmittel einschließen. Auf einem ersten Weg reagieren die SiH-Gruppen auf dem Vernetzungsmittel, katalysiert durch den Pt-Katalysator, mit den ungesättigten Gruppen des Organosiloxans, wodurch die Hydrosilylierung bewirkt wird. Auf einem zweiten Weg reagieren die SiH-Gruppen des Vernetzungsmittels, ebenfalls durch den Pt-Katalysator katalysiert, mit anderen SiH-Gruppen (oder mit Protonenquellen, wie Säuren), wodurch Wasserstoffgas entsteht. Im allgemeinen überwiegt der erste Weg, wenn die drei Bestandteile (z. B. Vinylpolymer, Organohydropolysiloxanvernetzungsmittel und Pt-Katalysator) zuerst gemischt werden. In dem Maß wie die Reaktion fortschreitet, fällt die Konzentration der ungesättigten Gruppen dramatisch, relativ zu den im allgemeinen reichlicher vorhandenen SiH-Gruppen, und der Reaktionsweg beginnt, die Wasserstoffgasproduktion zu favorisieren. Es wird angenommen, dass das Wasserstoffgas in Gegenwart des Pt-Katalysators bestimmte (und vielleicht alle) der erfindungsgemäßen, die Härtung anzeigenden Farbstoffe (durch katalytische Hydrierung) reduziert, woraus eine Änderung der Farbe des Farbstoffs resultiert. Ebenso wird angenommen, dass die Neigung des Farbstoffs zur Reduktion eine starke Wirkung auf die zeitliche Festlegung der Farbänderung (d. h. in Bezug auf die zeitliche Festlegung der Härtungsreaktion durch Hydrosilylierung) besitzt. Farbstoffe, die sehr leicht reduziert werden (wie z. B. durch Cyclovoltametrie angezeigt), reagieren und verändern im allgemeinen die Farbe schneller als Farbstoffe, die weniger leicht reduziert werden. Andere Faktoren, wie das Verhältnis zwischen SiH-Gruppen und ungesättigten Gruppen und/oder die Gegenwart von Hilfsstoffen, beeinflussen die relativen Geschwindigkeiten von Hydrosilylierung und Wasserstofferzeugung. Auf diese Weise kann die Farbänderung so eingestellt werden, dass sie mit dem gewünschten Punkt in der Härtungsreaktion zusammenzufällt.

[0093] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Farbstoffe können durch ihren reduzierbaren Chromophor in mehrere generelle Gruppen eingeteilt werden. Hierfür stellvertretende Gruppen schließen ein: Indoanilinfarbstoffe, Indophenolfarbstoffe, Chinonmonoiminfarbstoffe, Chinondiiminfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe (ein Hybrid eines echten Cyaninfarbstoffs und eines echten Oxonolfarbstoffs), Cyclohexadienonfarbstoffe, Iminocyclohexadienonfarbstoffe, Imidazolylidincyclohexadienonfarbstoffe, Dihydronaphthalinonfarbstoffe, Iminodihydronaphthalinonfarbstoffe, Imidazolylidindihydronaphthalinonfarbstoffe, Cyclohexadieniminfarbstoffe, Sulfonfarbstoffe, einschließlich aryl-substituierte Bis(trifluormethylsulfonyl)hexatrienylfarbstoffe, arylsubstituierte Bis(trifluormethylsulfonyl)butadienylfarbstoffe, arylsubstituierte Bis(fluorsulfonyl)hexatrienylfarbstoffe und arylsubstituierte Bis(fluorsulfonyl)butadienylfarbstoffe, Oxazolonfarbstoffe sowie ionische Farbstoffe, einschließlich kationischen Farbstoffen, anionischen (z. B. Oxonol-) Farbstoffen und Betainfarbstoffen. Mit „kationischem Farbstoff" ist ein ionischer Farbstoff mit einem kationischen Chromophor gemeint. Mit „anionischem Farbstoff" ist ein ionischer Farbstoff mit einem anionischen Chromophor gemeint. Von neutralen Azofarbstoffen und Anthrachinonfarbstoffen, die den vorstehend beschriebenen Pentamethyldisiloxantest nicht bestehen, wird zur Zeit nicht angenommen, dass sie zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

[0094] Wie in diesem Gebiet klar ist, wird Substitution nicht nur toleriert, sondern ist oft ratsam. Als Maßnahme zur Vereinfachung der Diskussion und Wiedergabe bestimmter, überall in diesem Dokument verwendeter Terminologie, werden die Begriffe „Gruppe/Rest" und „Einheit" verwendet, um zwischen chemischen Spezies, die Substitution zulassen oder substituiert sein können („Gruppe/Rest"), und denjenigen, die dies nicht zulassen oder nicht derart substituiert sein dürfen, zu unterscheiden. Wenn also der Begriff „Gruppe/Rest" zur Beschreibung eines chemischen Substituenten verwendet wird, schließt das beschriebene, chemische Material die zu Grunde liegende Gruppe und diese Gruppe mit herkömmlicher Substitution ein. Wenn der Begriff „Einheit" zur Beschreibung einer chemischen Verbindung oder eines chemischen Substituenten verwendet wird, soll nur unsubstituiertes, chemisches Material eingeschlossen sein. Beispielsweise soll der Ausdruck „Alkylrest" nicht nur reine offenkettige, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffalkylsubstituenten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, tert-Butyl-, Cyclohexyl-, Adamantyl- oder Octadecylgruppen, einschließen, sondern auch Alkylsubstituenten, die weitere, auf dem Fachgebiet bekannte Substituenten tragen (z. B. mit Silicium substituiert, mit Sauerstoff substituiert). Andererseits ist der Ausdruck „Alkyleinheit" auf die Einbeziehung lediglich von reinen offenkettigen, verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffalkylsubstituenten begrenzt, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, tert-Butyl-, Cyclohexyl-, Adamantyl- oder Octadecylgruppen. Wie hier verwendet, soll ein „kohlenwasserstoffhaltiger Rest" nicht nur reine offenkettige, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffsubstituenten, sondern auch Kohlenwasserstoffsubstituenten, die weitere, auf dem Fachgebiet

bekannte Substituenten tragen (z. B. mit Silicium substituiert, mit Sauerstoff substituiert) und/oder die mit der zu Grunde liegenden Verbindung mittels eines Heteroatoms, ausgenommen Kohlenstoff, verbunden sind (z. B. Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium) einschließen.

[0095] Eine Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende allgemeine Formel (F11) wiedergegeben werden:



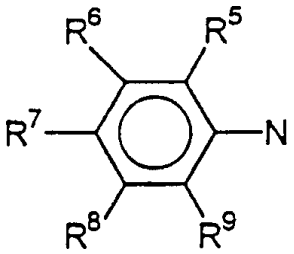
wobei:

jeder der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, wobei vorzugsweise jeder der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoff-, Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino- und einem Carboxamidrest (-C(O)NR^1R^2), und wobei die Reste R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können, beispielsweise können die Reste R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine sein; stärker bevorzugt jeder der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoff-, Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl- und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, und wobei die Reste R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 zu einem gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8gliedrigen Ring verbunden sein können, zum Beispiel können die Reste R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein; am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, tert-Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy- und tert-Butoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chlor- und Bromatom, und wobei die Reste R^3 und R^4 durch eine -C_4H_4- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden sein können;

A für O, S oder NR^{22} steht, wobei R^{22} ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise R^{22} ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}Aryl-, einem $_2$-C_{18}-Alkenyl-, einem C_6-C_{18}Arylamino- und substituirten Sulfonylresten; und stärker bevorzugt R^{22} aus einem Wasserstoffatom und einer -$SO_2C_6H_5$-Gruppe ausgewählt ist; und

B ein beliebiger Rest ist, der für eine ausgedehnte Konjugation sorgen kann, wodurch der Farbstoff dazu befähigt wird, sichtbare, nahe UV- oder nahe infrarote Strahlung zu absorbieren, einschließlich der Reste der Formel D, E, F, H oder J, wobei

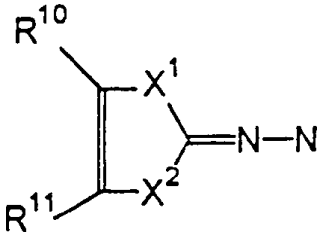
D durch die Formel (F12) wiedergegeben wird:



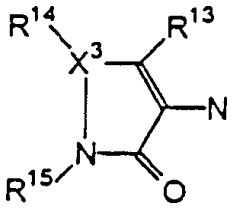
wobei:

jeder der Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, wobei vorzugsweise jeder der Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoff-, Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-$C2_0$-Di(hydrocarbyl)amino-, Morpholino- und Alkylamidorest, und wobei beliebige zwei benachbrte Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können, beispielsweise können die Reste R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 durch eine -C_4H_4- oder -C3H3N-Einheit verbunden oder eine sein; stärker bevorzugt jeder der Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9

unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoff-, Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylamino, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino-, Morpholino- und Alkylamidorest, und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 zu einem gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können; am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, Benzyloxy-, Naphthyloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, N,N-Dialkylamino-, N-Alkyl-N-arylamino-, -N(Et)[$((CH_3)_3C)_2(CH_3)_1SiOCH_2CH_2$]-Rest, einem Chloratom, Bromatom, einer Morpholino- und Alkylamidorest, und wobei die Reste R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine sein können;
E durch die Formel (F13) wiedergegeben wird:

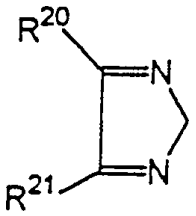


wobei:
X^1 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O steht, stärker bevorzugt X^1 für S oder O steht, am stärksten bevorzugt X^1 für S steht;
X^2 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder 0 steht, stärker bevorzugt X^2 für $C(R^{12})_2$ oder NR^{12} steht, am stärksten bevorzugt X^2 für NR^{12} steht; und
jeder der Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder der Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoff-, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest, und wobei die Reste R^{10} und R^{11} einen Ring bilden oder ein Ring sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl- und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, und wobei die Reste R^{11} und R^{11} einen Ring bilden oder ein Ring sein können; und am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^{10} R^{11} und R^{12} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chlor- und Bromatom, und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{10} R^{11} und R^{12} durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine sein können;
F durch die Formel (F14) wiedergegeben wird:

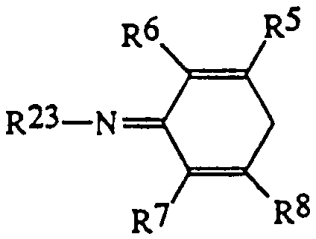


wobei:
X^3 für N oder CR^{16} steht und
jeder der Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} zu einem Ring verbunden sein können, vorzugsweise jeder der Reste R^{13} R^{14} R^{15} und R^{16} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest, und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{13}, R^{14} R^{15} und R^{16} zu einem Ring verbunden sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{13} R^{14} R^{15} und R^{16} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem $_1$-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C6-C_{10}-Aryl- und einem C_2-C_{10}-Alkenylrest; und am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^6 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffa-

tom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkylrest und einer Phenylgruppe;
H durch die Formel (F16) wiedergegeben wird:

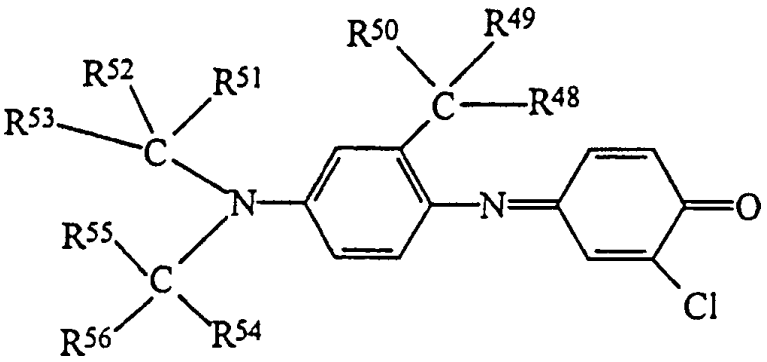


wobei:
jeder der Reste R^{20} und R^{21} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei die Reste R^{20} und R^{21} zu einem Ring verbunden sein können, vorzugsweise jeder der Reste R^{20} und R^{21} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino-, einem Morpholino- und Furylrest, und wobei die Reste R^{20} und R^{21} zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden oder ein solcher sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{20} und R^{21} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_6-C_{10}-Aryloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino- und einem 2-Furylrest; und am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^{20} und R^{21} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, Benzyloxy-, Naphthyloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest, einer Diethylamino-, Dimethylaminogruppe, einem Chlor-, Bromatom, einer Morpholino-, Acetamido- und 2-Furylgruppe; und
J durch die Formel (F17) wiedergegeben wird:



wobei:
jeder der Reste R^5, R^6, R7 und R^8 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^5, R^6, R7 und R^8 zu einem Ring verbunden sein können; vorzugsweise jeder der Reste R^5, R^6, R^7 und R^a unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatomen, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem $_1$-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino-, Morpholino-, und Alkylamidorest, und wobei die Reste R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 zu einem Ring verbunden sein können, beispielsweise können die Reste R5 und R^6 oder R^7 und R^8 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine sein; stärker bevorzugt jeder der Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatomen, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, Morpholino-, und Acetamidorest, und wobei die Reste R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring verbunden sein können; am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, Benzyloxy-, Naphthyloxy-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, N,N-Dialkylamino-, N-Alkyl-N-arylaminorest, einem Chloratom, Bromatom, einer Morpholino-, und Alkylamidogruppe, und wobei die Reste R^5 und R^6 oder R^7 und R^8 durch eine -C_4H_4-, -$(CH_2)_3$- oder -C_3H_3N-Einheit verbunden oder eine sein können; und
R^{23} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise R^{23} ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_6-C_{18}-ryamino- und substituierten Sulfonylresten, und stärker bevorzugt R^{23} aus einem Wasserstoffatom und einer -$SO_2C_6H_5$-Gruppe ausgewählt ist.

[0096] Ein besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel wiedergegeben



wobei jeder der Reste R^{48}, R^{49} und R^{50} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, ausgewählt ist.

[0097] Jeder der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} ist, unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, ausgewählt. Gegebenenfalls können beliebige zwei der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54} R^{55} und R^{56} gemeinsam einen alicyclischen oder aromatischen Ring bilden.

[0098] Vorzugsweise sind mindestens vier der Reste R^{48}, R^{49}, R^{50}, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} Wasserstoffatome und stärker bevorzugt sind mindestens sechs Wasserstoffatome.

[0099] Stärker bevorzugt ist jeder der Reste R^{48}, R^{50} und R^{50} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylrest und Halogenatom ausgewählt und ist jeder der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} unabhängig aus einem Wasserstoffatom und Alkylrest ausgewählt, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoreste substituiert sind.

[0100] Am stärksten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56}

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

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

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

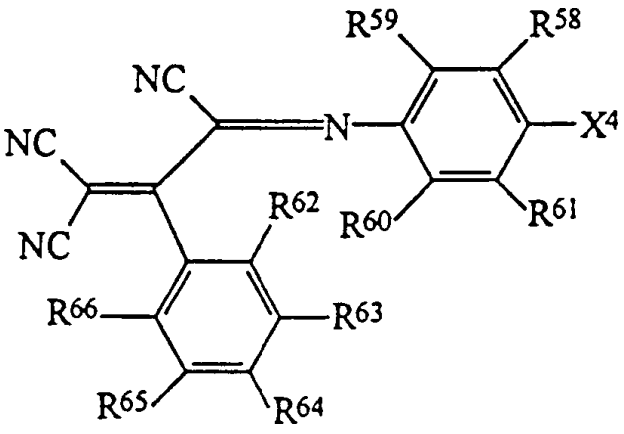
$-CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$

$-CH_2Cl$

$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$

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

[0101] Ein weiterer, besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel wiedergegeben



in der

X^4 für $N\text{-}R^{67}R^{68}$, $O\text{-}R^{69}$, $S\text{-}R^{70}$ oder $CR^{71}R^{72}R^{73}$ steht und

wobei jeder der Reste R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65} und R^{66} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest ausgewählt ist und jeder der Reste R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest, ausgewählt ist.

[0102] Vorzugsweise sind mindestens vier der Reste R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65} und R^{66} Wasserstoff-

atome und stärker bevorzugt sind mindestens sechs Wasserstoffatome.

[0103] Stärker bevorzugt ist jeder der Reste R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} unabhängig aus einem Wasserstoffatom und Alkylrest ausgewählt, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoreste substituiert sind.

[0104] Am stärksten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73}

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

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

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

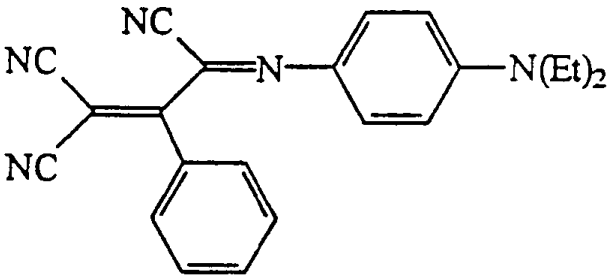
$-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$

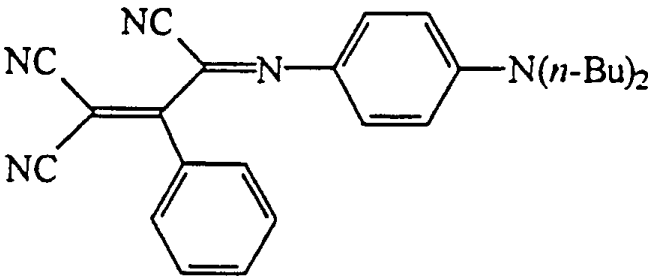
$-CH_2CH_2Cl$

$-CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$

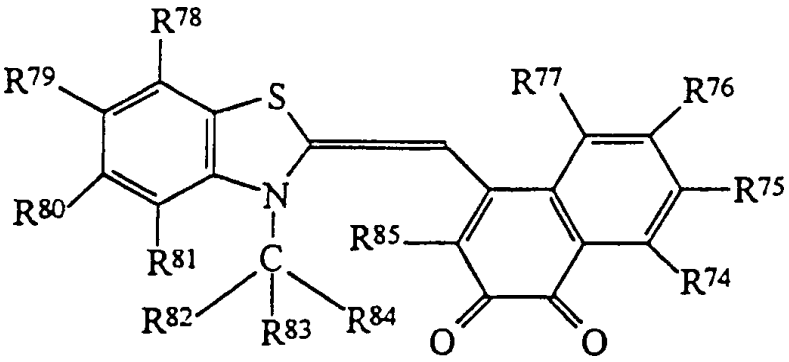
$-CH_2CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

[0105] Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Formel besitzen die Struktur





[0106] Ein weiterer, besonders bevorzugter Farbstoff wird durch die Formel wiedergegeben



in der

jeder der Reste R^{74}, R^{75}, R^{76}, R^{77}, R^{78}, R^{79}, R^{80}, R^{81} und R^{85} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest ausgewählt ist und jeder der Reste R^{82}, R^{83} und R^{84} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest ausgewählt ist.

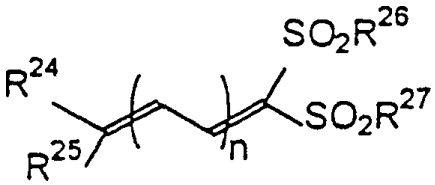
[0107] Vorzugsweise sind mindestens vier der Reste R^{74}, R^{75}, R^{75}, R^{76}, R^{78}, R^{79}, R^{80}, R^{81} und R^{85} Wasserstoffatome und stärker bevorzugt sind mindestens sechs Wasserstoffatome.

[0108] Stärker bevorzugt ist jeder der Reste R^{82}, R^{83} und R^{84} unabhängig aus einem Wasserstoffatom und Alkylrest ausgewählt, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere Cyano-, Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylsiloxy-, Alkylsilyl-, Acyl-, Aryl-, Halogen-, Arylsiloxy-, Arylsilyl-, Amino- und Mono- oder Dialkylaminoreste substituiert sind.

[0109] Am stärksten bevorzugt ist mindestens einer der Reste R^{82}, R^{83} und R^{84}
$-CH_2OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$
$-CH_2OC(O)CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$
$-CH_2OC(O)C(CH_3)_3$
$-CH_2OCH_2OCH_2CH_2Si(CH_2)_2C(CH_3)_3$
$-CH_2Cl$
$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2CH_3$
$-CH_2OC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

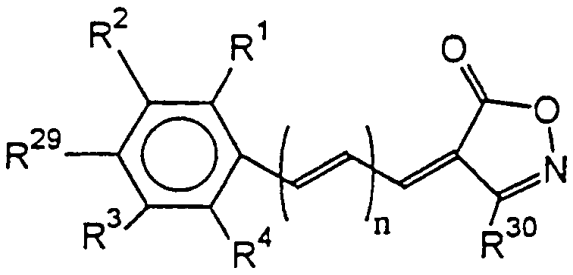
[0110] Für Fachleute ist klar, dass weitere Substitution der Alkylreste, die nicht am konjugierten elektronischen Teil des Molekül beteiligt sind, logische Punkte zur Änderung oder Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Moleküls, wie Kristallinität, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Toxikologie oder biologische Aktivität usw., sind. Eine derartige Substitution kann durchgeführt werden, ohne dass die wesentlichen Merkmale des Moleküls als Farbstoff verloren gehen, d. h. es zeigt immer noch die Farbe und Bleichneigung, die der Farbe und den Bleichmerkmalen der Farbstoffkernstruktur gleichen oder etwas verändert sind.

[0111] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende allgemeine Formel (F18) wiedergegeben werden:



wobei:
jeder der Reste R^{24} und R^{25} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^{24} und R^{25} ein substituierter Aryl-, Aminoaryl- oder heterocyclischer Rest ist oder einen solchen enthält, vorzugsweise jeder der Reste R^{24} und R^{25} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl- und einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{24} und R^{25} ein C_6-C_{18}-Aminoarylrest ist;
jeder der Reste R^{26} und R^{27} unabhängig ein $-(CF_2)_mF$-Rest ist, wobei m eine Zahl zwischen 0 und 20 ist, stärker bevorzugt m eine Zahl zwischen 0 und 10 ist, am stärksten bevorzugt m 0 oder 1 ist; und
n eine ganze Zahl mit einem Wert von vorzugsweise weniger als 5 ist, stärker bevorzugt n 1 oder 2 ist.

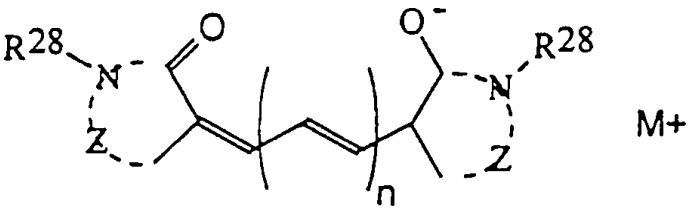
[0112] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen kann durch die folgende, allgemeine Formel (F19) wiedergegeben werden:



wobei:
jeder der Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder der Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino- und einem Carboxamidrest ($-C(O)NR^1R^2$) und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4 oder R^{29} zu einem Ring verbunden sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest- und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest; und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4 oder R^{29} zu einem gesättigten oder ungesättigten, 5- bis 8-gliedrigen Ring verbunden sein können; am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig aus-

gewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkyl-aminorest, einem Chloratom und einem Bromatom; R^{30} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise der Rest ^{R30} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl- und einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest; stärker bevorzugt der Rest R^{30} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl- und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest; und am stärksten bevorzugt R^{30} ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl- und einem C_6-C_{10}-Arylrest; und n eine ganze Zahl mit einem Wert von vorzugsweise weniger als 5 ist, stärker bevorzugt n 1 oder 2 ist.

[0113] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt anionische Oxonolfarbstoffe mit der folgenden, allgemeinen Formel (F20) ein:



wobei:

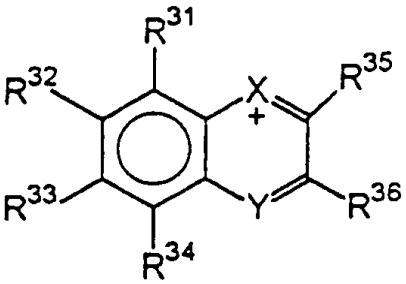
Z die Nichtmetallatome bedeutet, die notwendig sind, um einen substituierten oder unsubstituierten, stickstoffhaltigen, heterocyclischen Ring zu vervollständigen, wobei die Nichtmetallatome vorzugsweise aus O, N, C und S ausgewählt sind,

jeder Rest R^{28} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder Rest R^{28} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl- und einem C_6-C_{18}-Aminoarylrest; stärker bevorzugt jeder Rest R^{28} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl- und einem C_2-C_{10}-Alkenylrest;

n eine ganze Zahl mit einem Wert von vorzugsweise weniger als 5 ist, stärker bevorzugt n 1 oder 2 ist; und wobei

M^+ aus einem beliebigen, geeigneten Kation ausgewählt ist, einschließlich Natrium, Triethylammonium und dergleichen.

[0114] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden, allgemeinen Formel (F30) ein:

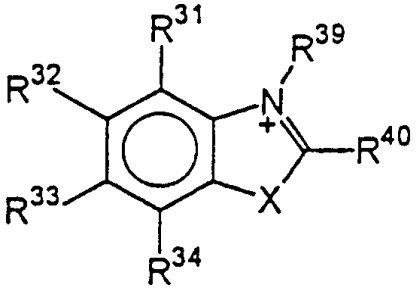


wobei:

jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist; vorzugsweise jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_8-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_1-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino- und einem Carboxamidrest ($-C(O)NR^1R^2$), und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} zu einem Ring verbunden sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-$_{10}$-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest- und einem C_1-$_{10}$-Alkylaminorest; und wobei beliebige zwei

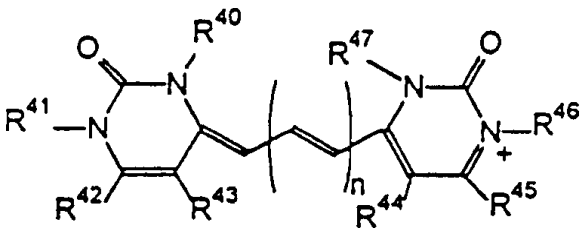
benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} zu einem 5- bis 8-gliedrigen Ring verbunden sein können; und am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^{32}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom, und wobei die Reste R^{33} und R^{34} durch eine $-C_4H_4-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C_3H_3N$-Einheit verbunden sein können;
die Reste R^{35} und R^{36} wie vorstehend für die Reste R^{33} und R^{34} definiert sind;
X für O, S oder NR^{37} steht;
Y für N oder CR^{38} steht;
die Reste R^{37} und R^{38} wie vorstehend für R^{33} definiert sind und wobei
M^- ein beliebiges, geeignetes Anion ist.

[0115] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden, allgemeinen Formel (F31) ein:



wobei:
jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino- und einem Carboxamidrest ($-C(O)NR^1R^2$), und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} zu einem Ring verbunden sein können; stärker bevorzugt jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{10}-Alkyl-, einem C_1-C_{10}-Alkoxy-, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenylrest- und einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} zu einem 5- bis 8-gliedrigen Ring verbunden sein können; und am stärksten bevorzugt jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxygruppe, einem C_5-C_8-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{10}-Aryl-, einem C_2-C_{10}-Alkenyl-, einem C_1-C_{10}-Alkylaminorest, einem Chloratom und einem Bromatom, und wobei die Reste R^{33} und R^{34} durch eine $-C_4H_4-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-C_3H_3N$-Einheit verbunden sein können;
R^{39} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise der Rest R^{39} ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_6-C_{18}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl- und einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest;
R^{40} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise der Rest R^{40} ausgewählt ist aus:
einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy- einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl-, einem C_2-C_{20}-Di(hydrocarbyl)amino- und einem Carboxamidrest;
X für $C=R^{48}$, $C(R^{38})_2$, O, S oder NR^{37} steht, stärker bevorzugt X für $C=R^{48}$, $C(R^{38})_2$, oder S steht, wobei
R^{37} wie vorstehend für R^{39} definiert ist,
R^{38} wie vorstehend für R^{40} definiert ist,
R^{48} eine Oxogruppe, ein zweiwertiger, kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein zweiwertiger, heterocyclischer Rest ist, wobei die Reste R^{48} und R^{34} zu einem ungesättigten Ring verbunden sein können, beispielsweise können die Reste R^{48} und R^{34} durch eine $-C_3H_3-$Einheit verbunden sein, und wobei die Reste R^{37} und R^{34} zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können, und wobei
M^- ein beliebiges, geeignetes Anion ist.

[0116] Eine weitere Klasse von besonders geeigneten Farbstoffen schließt kationische Farbstoffe mit der folgenden, allgemeinen Formel (F32) ein:



M-

wobei:
jeder der Reste R^{42} bis R^{45} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder der Reste R^{42} bis R^{45} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_1-C_{20}-Alkoxy- einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl- und einem C_1-C_{20}-Di(hydrocarbyl)aminorest,
jeder der Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise jeder der Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} unabhängig ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl-, einem C_3-C_{18}-Cycloalkyl-, einem C_6-C_{18}-Aryl-, einem C_6-C_{18}-Aryloxy-, einem C_6-C_{18}-Hydroxyaryl-, einem C_6-C_{18}-Arylcarboxy-, einem C_6-C_{18}-Carboxyaryl-, einem C_2-C_{18}-Alkenyl-, einem C_1-C_{20}-Alkylamino-, einem C_6-C_{18}-Arylamino-, einem C_6-C_{18}-Aminoaryl- und einem C_2-C_{18}-Di(hydrocarbyl)aminorest, wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{41} bis R^{43} zu einem Ring verbunden sein können und wobei die Reste R^{44} und R^{45} zu einem Ring verbunden sein können, stärker bevorzugt die Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} Methylgruppen sind und die Reste R^{42} bis R^{45} Wasserstoffatome sind;
n eine ganze Zahl mit einem Wert von vorzugsweise weniger als 5 ist, stärker bevorzugt n 1, 2 oder 3 ist; und wobei
M^- ein beliebiges, geeignetes Anion ist.

[0117] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete, die Härtung anzeigende Farbstoffe schließen ein:
neutrale Farbstoffe, wie: 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2-methyl-4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dibrom-4-[(2,4-dibromphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,3,5-Trichlor-4-[(2,4,6-trichlorphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-phenyl-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,6-Dichlor-4-[4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on;
2,6-Dimethoxy-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on;
2,6-Bis[1,1-(dimethyl)ethyl]-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-yliden]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-imin; Mono[(3-methyl-2-(3H)-benzothiazolyliden)hydrazono]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion; 4-[(3-Chlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on;
4-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on; 3-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-2,5-dihydro-4,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-2-on; 4-(Phenylsulfonyl)imino-1-[4-[(phenylsulfonyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenyl]-2,5-cyclohexadien; 4-[6,6-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3,5-hexatrienyl]-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2-ethoxy-N,N-dimethylbenzolamin; 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadi-

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

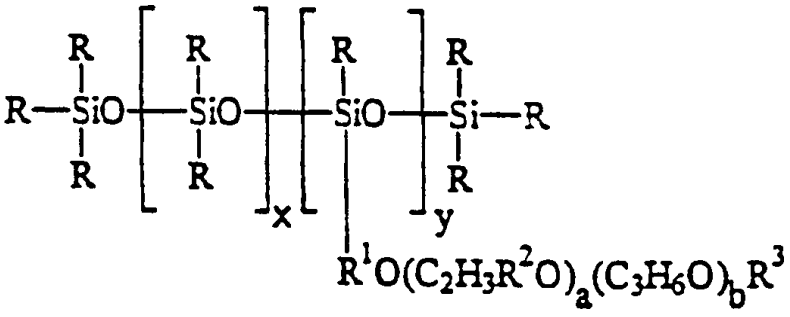
[0118] Gegenwärtig zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Farbstoffe schließen ein: 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on; 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid; 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon; 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on; 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin; 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid); 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5-(4H)-oxazolon.

[0119] Eine Vielzahl von Hilfsstoffen kann verwendet werden, um den Zusammenhang zwischen der Farbänderung und dem Ausmaß des Härtens zu modifizieren. Diese Hilfsstoffe werden den primären, endungsgemäßen Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge hinzugefügt, die geeignet ist, die gewünschten Wechselwirkungen zu erhalten. Mehrere geeignete Klassen von Indikatorhilfsstoffen schließen aktive Protonenquellen ein, wie Alkohole, Säuren und Wasser. In einer anderen Ausführungsform können auch eine Vielzahl von auf dem Fachgebiet bekannten Hydrosilylierungsinhibitoren als Hilfsstoffe dienen, wie acetylenische Alkohole, bestimmte polyolefinische Siloxane, Pyridin, Acrylnitril, organische Phosphine und Phosphite, ungesättigte Amide, Alkylfumarate, Alkylmaleate und dergleichen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Abdruckmaterial zwischen 20 und 90 Gew.-% Füllstoff. Es kann auch einen die Härtung nicht anzei-

genden Farbstoff oder ein die Härtung nicht anzeigendes Pigment umfassen.

[0120] Wie vorstehend erwähnt, kann die Zusammensetzungen, die den die Härtung anzeigenden Farbstoff enthält, gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete Lösungsvermittler (z. B. grenzflächenaktive Substanzen) umfassen. Die grenzflächenaktiven Substanzen können verwendet werden, um das Auflösen oder Dispergieren des die Härtung anzeigenden Farbstoffs und/oder anderer Inhaltsstoffe der Zusammensetzung zu erleichtern oder beizubehalten, wodurch das einheitliche Mischen der Reaktanten erleichtert wird, oder die Viskosität oder den Fluss der Zusammensetzung eingestellt wird. Die grenzflächenaktive Substanz kann auch eingesetzt werden, um die Eigenschaften der Oberflächenbenetzung der Zusammensetzung zu modifizieren. Insbesondere kann die grenzflächenaktive Substanz erwünscht sein, wenn die Zusammensetzung einen Füllstoff umfasst. Zur Verwendung mit den Siliconmassen geeignete, grenzflächenaktive Substanzen schließen grenzflächenaktive Substanzen ein, ausgewählt aus ethoxylierten, nichtionischen, grenzflächenaktiven Substanzen und kationischen oder amphoteren, fluorchemischen, grenzflächenaktiven Substanzen, wie diejenigen, welche in U.S. Patent Nr. 4,657,959 (Bryan et al.) offenbart werden. Bevorzugte grenzflächenaktive Substanzen enthalten eine oder mehrere löslichmachende Gruppen (z. B. einen oder mehrere Siloxanreste, kohlenwasserstoffhaltige Reste oder Perfluoralkylreste), die die grenzflächenaktive Substanz in der Siliconmasse löslich oder dispergierbar machen.

[0121] Eine bevorzugte Klasse von ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen, die einen löslichmachenden Siloxanrest enthalten, besitzt die durchschnittliche Formel



wobei
jeder Rest R unabhängig ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist,
R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist,
jeder Rest R^2 unabhängig ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxniederalkylrest ist,
R^3 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist;
x, a und b unabhängig gleich oder größer als 0 sind und
y unabhängig gleich oder größer als eins ist.

[0122] Vorzugsweise ist in den Verbindungen der Formel I: R eine Methylgruppe, R^1 eine Methylen- ($-CH_2-$), Ethylen- ($-CH_2CH_2-$), Propylen- ($-CH_2CH_2CH_2-$) oder Butylengruppe ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 100, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine Zahl von 5 bis 300 und b eine Zahl von 0 bis 300; stärker bevorzugt ist R eine Methylgruppe, R^1 eine Ethylen- oder Propylengruppe, R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 80, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine Zahl von 5 bis 200 und b eine Zahl von 0 bis 200; am stärksten bevorzugt ist R eine Methylgruppe, R^1 eine Propylengruppe, R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Butylgruppe, x eine Zahl von 0 bis 60, y eine Zahl von 1 bis 5, a eine solche Zahl, dass das Produkt von y mal a 0 bis 200 ist, und b eine solche Zahl, dass das Produkt von y mal b 0 bis 200 ist und die Summe der Produkte von a mal y und b mal y 5 bis 200 ist.

[0123] Eine weitere bevorzugte Klasse von ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen besitzt die durchschnittliche Formel

$$RSi-[(OSi)_x(OC_2H_3R^2)_a(OC_3H_6)_bOR^3]_3 \qquad II$$

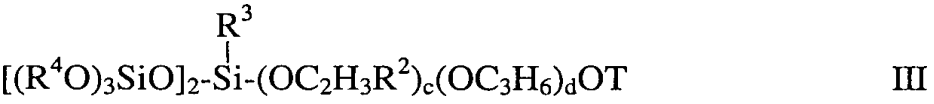
in der R, R^2, R^3, x, a und b wie vorstehend für Formel I definiert sind.

[0124] Vorzugsweise sind in den Verbindungen der Formel II: R und R^3 $-CH_3$, R^2 ein Wasserstoffatom, a 5 bis 20 und b 0.

[0125] Ethoxylierte, grenzflächenaktive Substanzen der vorstehenden Formeln I und II sind in der Produktbeschreibung der Union Carbide Corp. („Silwet Surfactants", von August 1992; „Organomodified Oils [OMO]", von Apri1 1982; „UCAR-SIL EPS Silicone Hydrophilic Finish", von März 1984 und erhältlich von OSi Specialties, Inc., Danbury, CT) und in den U.S. Patenten Nrn. 3,505,377, 3,980,688 und 4,431,789 beschrieben. Mehrere derartige, ethoxylierte, grenzflächenaktive Substanzen sind von OSi Specialties, Inc. als grenzflächenaktive Copolymere der Reihe „SILWET" erhältlich. Bevorzugte grenzflächenaktive SILWET-Copolymere schließen

SILWET L-77, L-7607, L-7630, L-7002 und L-7200 ein.

[0126] Eine zusätzliche, bevorzugte Klasse von ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen besitzt die durchschnittliche Formel



III

wobei
die Reste R^2 und R^3 wie vorstehend für Formel I definiert sind,
jeder Rest R^4 unabhängig ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Mehrheit der R^4-Reste sterisch gehinderte Alkylreste mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist,
c mindestens vier beträgt,
d gleich oder größer als null ist und
T ein Wasserstoffatom, ein einwertiger Alkyl- oder Alkenylrest oder ein Rest der Formel $-Si(R^3)_2[OSi(OR^4)_3]_2$ ist.

[0127] Vorzugsweise ist in Verbindungen der Formel III: R^2 ein Wasserstoffatom, R^3 und T $-CH_3$, R^4 eine sec-Butylgruppe, c fünf oder mehr und d null. Stellvertretende, ethoxylierte, grenzflächenaktive Substanzen der Formel III werden in der Produktbeschreibung der Olin Corp. („Silicate Cluster Fluids") und in den U.S. Patenten Nrn. 4,160,776, 4,226,794 und 4,337,168 beschrieben. Mindestens eine solche grenzflächenaktive Substanz ist versuchsweise von Olin Corp. als eine polyethoxylierte Silicatclusterverbindung der Reihe „SILFAC" erhältlich, welche die vorläufige Bezeichnung „SILFAC 12M" trägt.

[0128] Eine zusätzliche, bevorzugte Klasse von ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen besitzt die durchschnittliche Formel

$$(R^4O)_3Si(OC_2H_3R^2)_e(OC_3H_6)_fOT^1 \qquad IV$$

wobei
die Reste R^2 und R^4 wie vorstehend für Formel III definiert sind,
e mindestens vier beträgt,
f gleich oder größer als null ist und
T^1 ein Wasserstoffatom, ein einwertiger Alkyl- oder Alkenylrest oder ein Rest der Formel $-Si(OR^4)_3$ ist.

[0129] Die Herstellung dieser ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen ist in U.S. Patent Nr. 4,657,959 beschrieben. Vorzugsweise ist in den Verbindungen der Formel IV: R^2 ein Wasserstoffatom, R^4 eine sec-Butylgruppe, e 10 bis 20, f 0 und T^1 -Si(sec-butoxy)$_3$.

[0130] Geeignete, ethoxylierte, grenzflächenaktive Substanzen, die löslichmachende Kohlenwasserstoffreste enthalten, sind in „Surfactants and Detersive Systems", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., 22 (1983), 360–377, beschrieben. Eine bevorzugte Klasse dieser ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen besitzt die durchschnittliche Formel

$$R^5[(OC_2H_3R^2)_g(OC_3H_6)_lOR^3]_{1bis3} \qquad V$$

wobei
die Reste R^2 und R^3 wie vorstehend für Formel I definiert sind,
R^5 ein gesättigter oder ungesättigter Alkyl- oder Alkylphenylrest mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen ist,
g eine Zahl von 0 bis 100 ist,
l eine Zahl von 0 bis 100 ist und
die Summe von g und 2 mindestens drei beträgt.

[0131] Geeignete, ethoxylierte, grenzflächenaktive Substanzen, die löslichmachende Perfluoralkylreste enthalten, sind in U.S. Patent Nr. 2,915,544 beschrieben. Eine bevorzugte Klasse dieser ethoxylierten, grenzflächenaktiven Substanzen besitzt die durchschnittliche Formel

$$Rf[Q(C_2H_3R^2O)_h(C_3H_6O)_iR^3]_{1oder2} \qquad VI$$

wobei
die Reste R^2 und R^3 wie vorstehend für Formel I definiert sind,
Rf ein fluorierter, einwertiger oder zweiwertiger, aliphatischer, vorzugsweise gesättigter, organischer Rest ist, der mindestens vier Kohlenstoffatomen enthält und vorzugsweise eine endständige Perfluormethylgruppe besitzt,
Q ein mehrwertiger (z. B. zweiwertiger) verknüpfender Kohlenwasserstoffrest ist (z. B. $-C_2H_4-$ oder $-SO_2NR-$, wobei R wie vorstehend definiert ist),
h gleich oder größer als eins ist und

i gleich oder größer als null ist.

[0132] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete, grenzflächenaktive Substanz kann auch eine kationische oder amphotere, grenzflächenaktive Fluorsubstanz sein. Solche grenzflächenaktiven Fluorsubstanzen enthalten mindestens einen löslichmachenden Perfluoralkylrest R_f, wobei R_f wie vorstehend für Formel VI definiert ist. Die kationischen, grenzflächenaktiven Fluorsubstanzen enthalten mindestens einen kationogenen Rest, der der Rest einer Base mit einer Dissoziationskonstante in Wasser bei 25°C von mindestens etwa 10^{-6} ist. Die amphoteren, grenzflächenaktiven Fluorsubstanzen enthalten mindestens einen solchen kationogenen Rest und mindestens einen anionogenen Rest, der der Rest einer Säure mit einer Dissoziationskonstante in Wasser bei 25°C von mindestens etwa 10^{-6} ist. Geeignete grenzflächenaktive Fluorsubstanzen sind beispielsweise in U.S. Patent Nr. 4,484,990 beschrieben.

[0133] Weitere geeignete, löslichmachende Mittel oder Netzmittel schließen Substanzen ein, wie Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid) und Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid. Derartige geeignete Substanzen besitzen die durchschnittliche Formel

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

wobei

R^2 wie vorstehend für Formel I definiert ist, jeder der Reste R^1 und R^3 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, vorzugsweise R^2 ein Wasserstoffatom ist und jeder der Reste R^1 und R^3 ausgewählt ist aus: einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_{20}-Alkyl- und einem C_1-C_{20}-Alkylphenylrest, stärker bevorzugt jeder der Reste R^1 und R^2 ein Wasserstoffatom ist;

j eine Zahl mit einem Mittelwert zwischen 0 und 25 ist, stärker bevorzugt j eine Zahl mit einem Mittelwert zwischen 5 und 15 ist;

k eine Zahl mit einem Mittelwert zwischen 0 und 100 ist, stärker bevorzugt k eine Zahl mit einem Mittelwert von 0 ist und

wobei die Summe von j und k mindestens 3 beträgt.

[0134] Bevorzugte Netzmittel dieser Klasse schließen hydroxyterminiertes Poly(ethylenoxid), hydroxyterminiertes Poly(propylenoxid) und hydroxyterminierte Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid ein (auch bekannt als Polyethylenglycole, Polypropylenglycole und deren Copolymere).

[0135] Eine weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Überwachen des Härtens eines Dentalabdruckmaterials, umfassend die Schritte:

Plazieren eines Abdruckmaterials auf den Zähnen eines Patienten, wobei das Material umfasst:

ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können,

eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält,

einen Hydrosilylierungskatalystor, der einen Komplex aus Platin und ein ungesättigtes Organosiliciummaterial umfasst; und

einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe; und

visuelles Beobachten des Abdruckmaterials,

wobei das Abdruckmaterial, bevor die Härtungsreaktion durchgeführt wird, eine erste Farbe aufweist und, nachdem die Härtungsreaktion bis zu einem Indikatorpunkt durchgeführt wurde, eine zweite Farbe aufweist und wobei sich die erste und die zweite Farbe um mindestens 5 ΔE*-Einheiten unterscheiden.

[0136] Nach diesem Verfahren kann die zweite Farbe des Dentalabdruckmaterials mit einem Referenzfarbstandard verglichen werden und der Farbunterschied zwischen dem Referenzfarbstandard und der zweiten Farbe des Dentalabdruckmaterials beträgt weniger als 3 ΔE*-Einheiten.

[0137] Darüberhinaus kann die erste Farbe des Dentalabdruckmaterials mit einem Referenzfarbstandard verglichen werden und der Farbunterschied zwischen dem Referenzfarbstandard und der ersten Farbe des Dentalabdruckmaterials beträgt weniger als 3 ΔE*-Einheiten.

[0138] Der Referenzfarbstandard kann aus bedruckten Karten, bedruckten Etiketten, gefärbten Kunststoffteilen, angestrichenen Teilen, gefärbten Keramikteilen und gefärbten Dentalabdruckmaterialien ausgewählt werden.

[0139] Vorzugsweise unterscheiden sich die erste und zweite Farbe um mindestens 10 ΔE*-Einheiten, stärker bevorzugt um mindestens 15 ΔE*-Einheiten.

[0140] Vorzugsweise zeigt der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors mit zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin zusammengemischt werden.

[0141] Vorzugsweise liefert der die Härtung anzeigende Farbstoff eine Anzeige des Aushärtungszeitpunkts des Abdruckmaterials und die Farbe des Abdruckmaterials wird mit einem Referenzfarbstandard verglichen, ausgewählt aus bedruckten Karten, bedruckten Etiketten, gefärbten Kunststoffteilen, angestrichenen Teilen, gefärbten Keramikteilen und gefärbten härtbaren Zusammensetzungen, und der Farbunterschied zwischen

dem Referenzfarbstandard und der zweiten Farbe des Abdruckmaterial beträgt weniger als 3 ΔE*-Einheiten.
[0142] Ferner kann das Verfahren den Schritt umfassen: Plazieren des Dentalabdruckmaterials auf den Zähnen eines Patienten und Aushärtenlassen des Abdruckmaterials.
[0143] Ferner kann das Verfahren den Schritt umfassen:
Entnehmen des Abdruckmaterials aus dem Munde des Patienten und
anschließend visuelles Betrachten der Oberfläche des Abdruckmaterials auf das Vorhandensein von Bereichen, die weniger Farbänderung als die Hauptmenge des Abdrucks zeigen.
[0144] Ferner kann das Verfahren auch den Schritt umfassen:
Entnehmen des Abdruckmaterials aus dem Munde des Patienten und
anschließend visuelles Betrachten der Oberfläche des Abdruckmaterials auf das Vorhandensein von Bereichen, die nach 30 Sekunden weniger Farbänderung als die Hauptmenge des Abdrucks zeigen.
[0145] Vorzugsweise liegt der Zeitpunkt, an dem der Farbunterschied zwischen dem Abdruckmaterial und dem Referenzfarbstandard größer als 3 ΔE*-Einheiten ist, gerade vor dem Gelpunkt des Abdruckmaterials.
[0146] In einer anderen Ausführungsform liegt der Zeitpunkt, an dem der Farbunterschied zwischen dem Abdruckmaterial und dem Referenzfarbstandard größer als 3 ΔE*-Einheiten ist, gerade nach dem Gelpunkt des Abdruckmaterials.
[0147] Die folgenden Beispiele werden angegeben, um das Verständnis der vorliegenden Erfindung zu unterstützen, und sind nicht so auszulegen, dass sie deren Umfang begrenzen. Sofern nichts anderes angegeben wird, beziehen sich alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1a

Herstellung eines Karstedt-Katalysators

[0148] Ein Dreihalskolben wurde mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einer Stickstoffspülung ausgerüstet und in ein Wasserbad gestellt. Der Kolben wurde mit 3.000 Teilen Ethanol und 1.200 Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan befällt und dann 5 Minuten mit Stickstoff gespült. 600 Teile Hexachlorplatinsäure wurden der Lösung hinzugefügt und das Gemisch wurde gerührt, bis die Säure im wesentlichen gelöst war. Anschließend wurden 1.800 Teile Natriumbicarbonat innerhalb eines Zeitraums von 5 Minuten zugegeben. Das Wasserbad wurde auf 60°C erwärmt und anschließend wurde 2,5 Stunden gerührt. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, wurde die Lösung abfiltriert, mit 150 Teilen Ethanol gewaschen und in einen Kolben überführt der 6.000 Teile dimethylvinylsiloxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 0,3 Pa·s und einem Molekulargewicht von etwa 10.000 g/mol enthielt. Der Kolben wurde an einem Rotationsverdampfer angebracht und das Lösungsmittel bei 45°C abgezogen, bis das Vakuum 0,5 bis 1,0 Torr erreichte, wodurch eine Katalysatorlösung vom Karstedt-Typ mit einer Platinkonzentration von ungefähr 2,3 bis 3,0%o erzeugt wurde.

Herstellungsbeispiel 1b

Herstellung eines Katalysatorkomplexes von Pt^0 und Divinyltetramethyldisiloxan

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

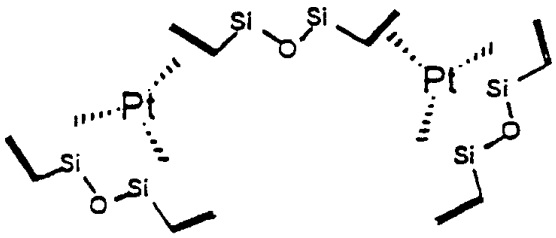
[0149] Zu einer Suspension von Lithiumband (0,7 g; 100 mmol) in Diethylether (80 ml) bei 0°C unter Argon wurde frisch destilliertes 1,3,5,7-Cyclooctatetraen („COT") (2,5 g; 24 mmol) gegeben und das entstehende Gemisch konnte langsam Zimmertemperatur annehmen und wurde über Nacht gerührt. Ein Aliquot von 2,0 ml der dunkelorangen Lösung wurde in ungefähr 2 ml Wasser hydrolysiert, ungefähr 1 mg Phenolphthalein wurde zugegeben und die Titration mit 1,00 N HCl erforderte 1,05 ml bis zum Erreichen des Endpunkts, wodurch eine 0,25 M Lösung von $(COT)Li_2$ angezeigt wurde. Eine wesentliche Menge an weißen Feststoffen setzte sich aus der Lösung ab.
[0150] Ein 250 ml Dreihals-Rundkolben, der mit einem magnetischen Rührstab und einem 60 ml Tropftrichter ausgerüstet war, wurde mit Argon gespült und mit 3,7 g, 10 mmol fein gemahlenem $(COD)PtCl_2$ (beschrieben von McDermott, White und Whitesides in J. Am. Chem. Soc. 98 (1976), 6521) und 1,5-Cyclooctadien („COD") (15 ml) gefüllt. Das Gemisch wurde auf –40°C abgekühlt und der Tropftrichter wurde mit der vorstehend hergestellten 0,25 M Lösung von $(COT)Li_2$ in Diethylether (41 ml, 10 mmol) gefüllt, die innerhalb eines Zeitraums von 45 Minuten tropfenweise zu der rasch gerührten Aufschlämmung gegeben wurde. Nach dem Ende der Zugabe konnte sich das orange Gemisch im Laufe 1 Stunde auf 0°C erwärmen. Flüchtige Materialien wurden bei vermindertem Druck abgetrennt, bis der Rückstand ziemlich trocken war. Erneut wurde Argon dem Kolben zu-

geführt und der orange Rückstand wurde bei Zimmetemperatur mit fünf 50 ml Portionen Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden durch eine kurze Aluminiumoxid-Säule (8 × 2,5 cm, neutral, Brockman-Aktivität II) filtriert. Die Säule wurde mit einer zusätzlichen 50 ml Portion Toluol gewaschen und das Volumen des Filtrats und der Spülflüssigkeiten wurde unter vermindertem Druck auf ungefähr die Häfte verringert. Die rötlich-braune Lösung wurde auf –20°C abgekühlt und konnte ungefähr 60 Stunden stehen, wobei sich während dieser Zeit weiße Kristalle bildeten. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und die Kristalle wurden mit vier 5 ml Portionen Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch sich ein erster Ertrag von 1,09 g Produkt ergab. Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeengt und der braune Rückstand wurde mit fünf 5 ml Portionen Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch sich ein zweiter Ertrag von 0,58 g ergab. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des ersten und zweiten Ertrags war identisch, mit dem gewünschten Komplex vereinbar und in Übereinstimmung mit den von Spencer (J. L. Spencer, Inorg. Synth. 19 (1979), 213) veröffentlichten Daten.

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

[0151] Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) (600 mg; 1,46 mmol) wurde bei Zimmertemperatur unter Argon in kleinen Portionen zu einer rasch gerührten Lösung von 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (405 mg; 2,17 mmol) in Diethylether (15 ml) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und Einengen unter vermindertem Druck ergab ein farbloses Öl. Das Rohprodukt wurde gereinigt, indem zuerst von Florisil mit Diethylether eluiert, dann eingeengt, wurde gefolgt von Flashchromatographie an Kieselgel mit 98 : 2 Hexan/Diethylether. Das Produkt wurde als farbloses, gemäß TLC homogenes Öl erhalten, das beim Stehen kristallisierte. ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si- und ^{195}Pt-NMR-Analysen waren mit dem gewünschten Komplex vereinbar und stimmten mit den von Hitchcock et al. (P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 30 (1991), 438) veröffentlichten Daten überein.

[0152] Der vorstehende Komplex (mit der theoretischen Struktur F25) wurde in Toluol gelöst, wodurch eine Katalysatorlösung mit zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin bereitgestellt wurde.



(F25)

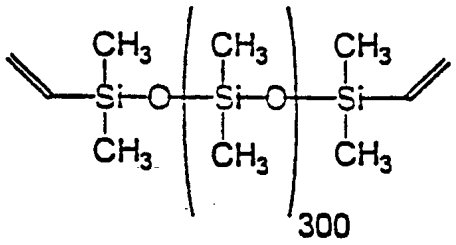
Herstellungsbeispiel 2

[0153] Die Grund-„Katalysator-"Zusammensetzungen und die Grund-„Basis"Zusammensetzungen wurden hergestellt, indem die folgenden, in Tabelle P2 aufgelisteten Inhaltsstoffe kombiniert wurden:

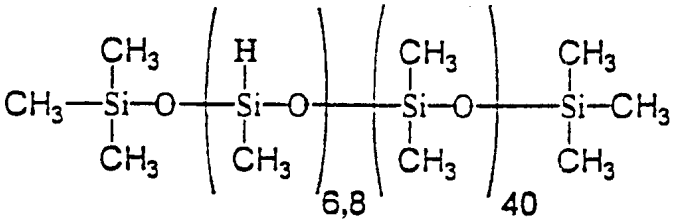
Tabelle P2

Inhaltsstoff	Struktur	Grundzusammensetzung			
		B1	C1	B2	C2
Vinyl–terminiertes Polydimethylsiloxan[1]	F21	78,35	97,95	78,35	97,95
Vernetzungsmittel[2]	F22	21,97	–	21,97	–
Inhibitor[3]	F23	0,06	–	0,06	–
Katalysator[4]	F24	–	2,05	–	2,05
Dichlormethan		–	–	100,3	100,0

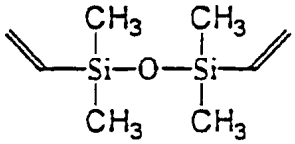
[1] „Vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan" = (vinyldimethylsiloxy)-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von ungefähr 2 Pa · s („LMWP"), erhältlich als Y-7942 von OSi Specialties, Inc., Danbury, CT.



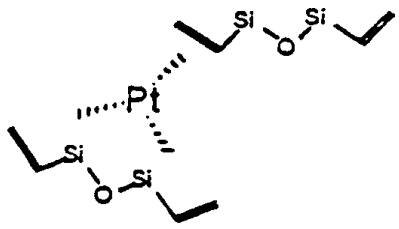
[2] „Vernetzungsmittel" = Organohydropolysiloxan mit einer Viskosität von ungefähr 24 bis 38 mPa · s und ungefähr 0,2% Hydrid („XL1"), erhältlich von OSi Specialties, Inc., Danbury, CT.



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



[4] „Katalysator" = Platinkatalysator vom Karstedt-Typ, bestehend aus 2,55 Gew.-% Platinkatalysator in vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (wie in Herstellungsbeispiel 1a beschrieben und mit der gezeigten, ungefähren Formel der Struktur F24).



(F24)

Herstellungsbeispiel 3

Herstellung verschiedener Farbstoffe

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

[0154] 1.450 Teile $K_3Fe(CN)_6$, 595 Teile Na_2CO_3 und 4.150 Teile Wasser wurden in einen 12-Liter Rundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Tropftrichter ausgerüstet war. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 55°C erhitzt. Eine Lösung von 227 Teilen 4-N,N-Diethyl-2-methylphenylendiamin-monohydrochlorid, 128 Teilen o-Chlorphenol, 1.960 Teilen Ethanol und 2.500 Teilen Wasser wurde in den Zugabetricher gefüllt und der gerührten, erwärmten Lösung zugetropft. Nach dem Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren 20 Minuten bei 55°C gehalten. Das warme Gemisch wurde im Vakuum filtriert und der entstandene Filterkuchen wurde in eine Lösung von 296 Teilen Ethanol und 1.125 Teilen Wasser gegeben, wodurch sich eine Aufschlämmung ergab. Der Farbstoff wurde durch Vakuumfiltration isoliert. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, zuerst mit 296 Teilen Ethanol und 1.125 Teilen Wasser, dann mit 608 Teilen Methanol. Nach der letzten Vakuumfiltration wurde der Filterkuchen im Vakuum 48 Stunden bei 40°C getrocknet. Die Ausbeute betrug ~90%. Das Endprodukt kann aus Ethylacetat oder Ethanol umkristallisiert werden.

[0155] Die Herstellung weiterer Indoanilinfarbstoffe ist von Masafumi Adachi et al. in Journal of Organic Chemistry (J. Org. Chem. 58 (1993), 5238–5244) beschrieben. Dieser Artikel beschreibt eine Vorgehensweise zum Herstellen von Farbstoffen durch oxidative Kondensation geeigneter p-Phenylendiamine und Phenole unter Verwendung von Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel (die von Vittum et al. in J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2235 dargestellte Vorgehensweise wird befolgt).

[0156] Die Herstellung verschiedener Sulfonfarbstoffe ist in den U.S. Patenten Nrn. 3,933,914; 4,018,810 und 4,357,405; der U.S. Patentanmeldung Serien-Nr. 07/730,225 und in Zhurnal Organicheskoi Khimii, 15(11) (Nov. 1979), Seiten 2416 und 2417 beschrieben.

Beispiel 1

[0157] Eine Vielzahl von Farbstoffen wurde durch die folgende Vorgehensweise als Härtungsindikatoren bewertet. Ungefähr 0,0005 g (500 µg) eines Farbstoffs, wie in Tabelle 1a aufgelistet, wurden in eine 1,5 Dram (6 ml) Ampulle aus klaren Glas, die zwei Tropfen (~200 mg) Dichlormethan enthielt, überführt. Ungefähr 1 ml der Grundzusammensetzung B2 wurde in die Ampulle überführt und die Lösung wurde mit einem Spatel gemischt, bis sie homogen war. Ungefähr 1 ml der Grundzusammensetzung C2 wurde in die farbige Lösung überführt, eine Stoppuhr gestartet und die Zusammensetzung wurde 30 Sekunden gründlich gemischt. Die Zusammensetzung wurde vor einem weißen Hintergrund plaziert und visuell auf den Zeitpunkt untersucht, an dem „Gelieren" und visuelle Farbänderung eintraten. Die Geldauern („GT") wurden notiert und es wurde bestimmt, ob eine Farbänderung vor dem Gelpunkt, innerhalb der doppelten Zeitdauer bis zum Gelpunkt und/oder nachfolgend auf 24 Stunden bei Zimmertemperatur eintrat. Im Tabelle 1b sind die beobachteten Ergebnisse für diese Farbstoffe angegeben.

Tabelle 1a

Farb-stoff Nr.	Identifizierung[1,4]	weitere Identifizierung und/oder Bemerkungen
1	4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	Phenol Blue
2	2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	CAS 68155-95-3
3	4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on	Colour Index 49705; C.I. Solvent Blue 22
4	4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on	Colour Index 49700
5	4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydro-naphthalin-1-on	
6	3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
7	3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
8	2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexa-dien-1-on	
9	gleich wie Nr. 8	
10	2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
11	2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclo-hexadien-1-on	
12	2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclo-	

	hexadien-1-on	
13	3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
14	2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
15	3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid	CAS 102187-32-6
16	5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon	CAS 54033-12-4
17	2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
18	2,6-Dichlor-4-[(4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
19	2,6-Dichlor-4-[(2-methyl-4-ethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
20	2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
21	2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
22	2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
23	2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
24	gleich wie Nr. 18	
25	gleich wie Nr. 21	
26	2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on	
27	gleich wie Nr. 23	
28	gleich wie Nr. 23	
29	4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
30	4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
31	4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
32	gleich wie Nr. 31	
33	gleich wie Nr. 29	
34	2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on	
35	gleich wie Nr. 30	

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

	N,N-tetramethylbenzolamin	
57	4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin	
58	6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid)	CAS 149679-82-3
59	4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin	CAS 58559-02-7
60	4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5-(4H)-oxazolon	
61	2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexa-dien-1-on	
A	C.I. Disperse Yellow 4; Colour Index 12770	Azofarbstoff
B	C.I. Solvent Yellow 14; Colour Index 12055; Sudan Orange R	Azofarbstoff
C	C.I. Solvent Red 24; Colour Index 26105	Bisazofarbstoff
D	C.I. Solvent Orange 7; Colour Index 12140	Azofarbstoff
E	C.I. Solvent Red 27; Orient Oil Red 5B	Bisazofarbstoff
F	C.I. Solvent Red 23; Colour Index 26100	Bisazofarbstoff
G	C.I. Solvent Red 24; Colour Index 26105; Sudan Red 380	Bisazofarbstoff
H	C.I. Solvent Red 182; Kayaset Red 802	Bisazofarbstoff
I	C.I. Solvent Blue 35; Colour Index 61554; Sudan Blue 670	Anthrachinon
J	C.I. Solvent Blue 104; Nitrofast Blue 2B	Anthrachinon
K	C.I. Solvent Blue 36; Colour Index 61551; Sumiplast Blue OA	Anthrachinon
L	C.I. Solvent Violet 13; Colour Index 60725; Oplas Violet 730	Anthrachinon
M	C.I. Solvent Blue 111; Kayaset Blue 814	Anthrachinon
N	C.I. Acid Orange 52; Colour Index 13025; Methyl Orange	Azofarbstoff
O	C.I. Acid Red 88; Colour Index 15620; Fast Red A	Azofarbstoff
P	C.I. Acid Yellow 36; Colour Index 13065; Metanil Yellow	Azofarbstoff
Q	C.I. Acid Violet 3; Colour Index 16580; Victoria Violet	Azofarbstoff
77	3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(penta-fluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	
78	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-[bis(2-chlorethyl)amino]-phenyl]azo]-6-methoxy-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexan-sulfonat-Salz	CAS 57230-19-0; C.I. Basic Blue 65; Colour Index 11076

79	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)phenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium-chlorid	CAS 12221-38-4; C.I. Basic Blue 67; Colour Index 11075
80	3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)-2-methyl-phenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexan-sulfonat-Salz	CAS 12221-39-5; C.I. Basic Blue 87; Colour Index 11185
81	CAS 12221-40-8	C.I. Basic Blue 68
82	CAS 12270-14-3	C.I. Basic Blue 76; Calcozing Blue 2B
83	CAS 12221-31-7	C.I. Basic Blue 57
84	CAS 12221-34-0	C.I. Basic Blue 60
85	9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexan-sulfonat-Salz	C.I. Basic Blue 6; Meldola Blue
86	2-[4,4′-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	
87	4-[4,4′-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	CAS 80989-42-0 (Kation)
88	2-[4,4′-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethyl-naphtho[2,1-d]thiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
89	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-phenyl-3-methyl-chinoxalinium-chlorid-Salz	
90	2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methyl-chinolinium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
91	2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluor-ethyl)cyclohexansulfonat-Salz	C.I. Basic Blue 54
92	2-[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]-1-ethyl-benz[cd]-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
93	2-[p-(Dimethylamino)styryl]-1,3-dimethylchinoxalinium-methylsulfat-Salz	
94	2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinoxalinium-	

	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
95	C.I. Basic Blue 40 (als PECH-Sulfonat-Salz getestet)	Maxilon Blue RL
96	2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat-Salz	C.I. Basic Blue 41; Colour Index 11105; Deorlene Fast Blue RL; Basacryl Blue X-3GL
97	2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	C.I. Basic Blue 41; Colour Index 11105, Deorlene Fast Blue RL; Basacryl Blue X-3GL
98	C.I. Basic Blue 42 (als PECH-Sulfonat-Salz getestet)	
99	C.I. Basic Blue 53	Basacryl Blue 3RL
100	5-Chlor-2-[5-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-1,3-pentadienyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
101	Basic Blue 142	
102	2-[2-(9-Ethyl-(9H)-carbazol-3-yl)ethenyl]-1-methyl-benz[cd]-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
104	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenylethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	
105	2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-chlorid-Salz	
106	2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-iodid-Salz	
107	2-[2-(2,3-Dihydro-1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)-2-(2-methylphenyl)ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
108	4-[5-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-4-(1H)-pyrimidin-yliden)-1,3-pentadienyl]-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-pyrimidinium	
109	2-[[3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-methyl]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	

110	gleich wie Nr. 100	
111	2-[2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	
112	3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-3H-indolium-trifluormethansulfonat-Salz	
113	3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1,2-dimethyl-3H-indolium-trifluormethansulfonat-Salz	
114	3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium-trifluormethansulfonat-Salz	
115	2-[2-[2-Chlor-4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	
116	gleich wie Nr. 77	
117	C.I. Basic Violet 22 (als PECH-Sulfonat-Salz getestet)	Basacryl Violet RL
118	C.I. Basic Red 15 (als PECH-Sulfonat-Salz getestet)	Genacryl Brilliant Red B
119	gleich wie Nr. 94	
120	gleich wie Nr. 111	
121	2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)-cyclohexansulfonat-Salz	
122	2-[2-[4-(Dimethylamino)-2-ethoxyphenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium-iodid-Salz	
123	2-[1-Cyano-4,4′-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium-1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluor-4-(pentafluorethyl)cyclohexansulfonat-Salz	

Tabelle 1b

Farbstoff Nr.	Anfangsfarbe	Geldauer (Sekunden)	Farbänderung		Löslichkeit in Silicon[2]	Farbänderung
			nach 2xGT[3]	nach 24 Std.		
1	purpur	265	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
2	blau	290	ausgebleicht (hellgelb)	ausgebleicht	S	+
3	blau	320	ausgebleicht (hellgelb)	ausgebleicht	S	+
4	blau	320	ausgebleicht (hellgelb)	ausgebleicht	SS	+
5	blau	245	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
6	blau	217	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
7	blau	250	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
8	purpur	267	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
9	purpur	305	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
10	blau	293	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
11	purpur	255	unverändert	ausgebleicht		
12	blau/grün	270	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
13	blau	230	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
14	aquamarin	288	unverändert	ausgebleicht	I	
15	grün	240	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
16	blau	505	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
17	grün	282	teilweise ausgebleicht	ausgebleicht		
18	purpur	277	unverändert	ausgebleicht		
19	purpur	284	unverändert	ausgebleicht		
20	orange	257	teilweise ausgebleicht	ausgebleicht	I	
21	blau	270	teilweise ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
22	lavendelfarben	240	ausgebleicht	ausgebleicht	I	

23	purpur	261	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
24	purpur	290	unverändert	ausgebleicht		
25	blau	330	teilweise ausgebleicht	ausgebleicht		
26	purpur	335	unverändert	ausgebleicht		
27	purpur	420	unverändert	ausgebleicht		
28	purpur	330	veränderte Farbe	ausgebleicht	I	
29	orange	246	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	
30	magenta	270	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
31	orange	264	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
32	orange	333	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
33	orange	330	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
34	orange	240	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
35	orange	240	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
36	magenta	270	ausgebleicht	ausgebleicht		
37	magenta	600	unverändert	ausgebleicht		
38	orange	240	unverändert	ausgebleicht		
39	rot, wenig intensiv	270	ausgebleicht	ausgebleicht		
40	blau/grün	290	leichtes Bleichen	ausgebleicht	I	
41	orange	250	leichtes Bleichen	ausgebleicht	S	leichtes Bleichen
42	magenta	317	ausgebleicht	ausgebleicht	S	leichtes Bleichen
43	orange	240	unverändert	ausgebleicht		
44	orange	250	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
45	orange	450	unverändert	ausgebleicht	S	leichtes Bleichen
46	orange	241	ausgebleicht	ausgebleicht	S	leichtes Bleichen
47	orange	258	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	
48	magenta	260	unverändert	ausgebleicht	S	unverändert
49	orange	227	ausgebleicht	ausgebleicht	S	leicht
50	orange	240	ausgebleicht	ausgebleicht		

51	fluoreszie-rend blau	246	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
52	purpur	330	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
53	purpur/rosa	313	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
54	purpur/rosa	310	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
55	purpur	326	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	+
56	purpur	332	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	+
57	purpur	310	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	+
58	blau	258	ausgebleicht	ausgebleicht	S	+
59	magenta	306	ausgebleicht	ausgebleicht	S	
60	magenta	313	ausgebleicht	ausgebleicht	SS	
61	lavendel-farben	315	nicht gemessen	ausgebleicht	S (intensiv)	+
A	gelb	270	unverändert			
B	orange	290	unverändert	unverändert		
C	rot	298	unverändert	unverändert		
D	orange	276	unverändert	unverändert		
E	rot	212	unverändert			
F	rot	194	leicht dunkler	leicht dunkler		
G	rot	247	unverändert	unverändert		
H	rot	80	unverändert			
I	blau	377	unverändert	unverändert		
J	blau	237	unverändert	unverändert		
K	blau	103	unverändert			
L	blau	90	unverändert			
M	blau	81	unverändert			
N	orange	300	unverändert	leichtes Bleichen		
O	lavendel-farben	235	unverändert	unverändert		
P	gelb	270	unverändert	unverändert		
Q	purpur	291	unverändert	unverändert		
77	blau	150	vor dem Gelieren	ausgebleicht	I	

			ausgebleicht			
78	blau	219	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
79	blau	261	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
80	blau	259	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
81	purpur	256	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
82	blau	236	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
83	blau	266	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
84	blau	290	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
85	purpur	182	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
86	blau	270	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
87	blau	380	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
88	blau	360	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht		
89	blau	255	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
90	blau	205	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
91	blau	246	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
92	blau	267	teilweise ausgebleicht	ausgebleicht	I	
93	blau	232	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
94	blau	240	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
95	blau	220	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
96	purpur	164	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
97	purpur	193	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
98	purpur	196	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
99	blau	278	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
100	blau	258	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
101	blau	287	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
102	blau	320	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
104	grün	252	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
105	grün	252	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	

106	blau/grün	370	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
107	grün	600	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
108	blau	290	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
109	purpur	166	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
110	blau	582	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
111	blau/grün	368	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
112	blau	278	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
113	orange	371	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
114	orange	260	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
115	grün/blau	409	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
116	blau	955	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
117	magenta	337	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
118	magenta	337	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
119	magenta	283	ausgebleicht	ausgebleicht	I	
120	blau/grün	155	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
121	blau	222	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
122	purpur	204	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	
123	purpur	190	vor dem Gelieren ausgebleicht	ausgebleicht	I	

Fußnoten zu den Tabellen 1a und 1b:

[1] Die „Farbstoff Nr." und „Identifizierung" entspricht der in den beigefügten Zeichnungen der Farbstoffstrukturen dargestellten Formel. Der Kürze halber wird die in Tabelle 1a aufgelistete „Farbstoff Nr." überall in den Beispielen verwendet, um sich auf bestimmte Farbstoffe zu beziehen. Anzumerken ist, dass die kationischen Farbstoffe ein beliebiges geeignetes Gegenion umfassen können und nicht auf die spezifischen, in der Tabelle aufgeführten oder in den Zeichnungen dargestellten Gegenionen begrenzt sind. In gleicher Weise können die anionischen Farbstoffe ein beliebiges geeignetes Gegenion umfassen und sind nicht auf die spezifischen, in der Tabelle aufgeführten oder in den Zeichnungen dargestellten Gegenionen begrenzt. Die kationischen Farb-

stoffe Nrn. 77, 78, 80, 85-88, 90-92, 94-95, 97-98, 100, 102, 104, 107, 109-111, 115-121 und 123 wurden als PECH-Sulfonatsalze getestet, obwohl die in der Tabelle angegebene CAS-Nummer oder der C.I.-Name oder die C.I.-Nummer das Kation mit einem anderen Anion gepaart beschreiben kann.

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

[3] „2xGT" = die doppelte Zeitdauer bis zum Gelzeitpunkt.

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

[0158] Die Daten in Tabelle 1b zeigen, dass die neutralen Farbstoffe 1 bis 50 und 52 bis 61, der anionische Farbstoff 51 und die kationischen Farbstoffe 77 bis 123 alle innerhalb von 24 Stunden eine wesentliche Farbänderung zeigen. Anzumerken ist, dass sich der Farbstoff 51 von einem fluoreszierenden Farbstoff zu einem farblosen, nicht fluoreszierenden Farbstoff veränderte. Zudem zeigen viele dieser Farbstoffe eine Farbänderung zu einem etwas früheren Zeitpunkt als der doppelten Zeitdauer bis zum Gelpunkt („ 2xGT"). Mehrere Farbstoffe (z. B. 16, 77, 79, 86, 88, 104–108, 111, 116 und 120–123) zeigten vor dem Gelieren Bleichen und können als Indikatoren für die Verarbeitungsdauer geeignet sein. Als Indikatoren für den Aushärtungszeitpunkt potentiell geeignete Farbstoffe schließen ein: die neutralen Farbstoffe 1–10, 12–13, 15, 17, 22, 23, 29–36, 39, 42, 44, 46, 47, 49–50 und 52–60; den anionischen Farbstoff 51 und die kationischen Farbstoffe 78, 80–85, 87, 89–102, 109, 110, 112–115 und 117–119.

[0159] Im Gegensatz hierzu zeigten die Vergleichsfarbstoffe A bis E und G bis Q, die neutrale Azo- und Anthrachinonfarbstoffe umfassen, keine signifikante Farbänderung auf einer beliebigen Stufe des Härtungsvorgangs. Der Vergleichsfarbstoff F zeigte innerhalb von 24 Stunden ein allmähliches Dunklerwerden, das mit keiner bestimmten Härtungsstufe korrelierte.

Beispiel 2

[0160] Eine Anzahl von Farbstoffen wurde weiter auf die Löslichkeit in den lösungsmittelfreien Siliconzubereitungen aus Herstellungsbeispiel 2 untersucht. Diejenigen Farbstoffe, die innerhalb der doppelten Zeit bis zum Gelpunkt (wie in Beispiel 1 beobachtet) eine wahrnehmbare Farbänderung zeigten, wurden durch die folgende Vorgehensweise hinsichtlich der Löslichkeit in Silicon bewertet. Ungefähr 500 µg des Farbstoffs wurden in eine 1,5 Dram (6 ml) Glasampulle überführt. Ungefähr 1 ml der Grundzusammensetzung B1 wurde mit einer Einmaltropfpipette in die Ampulle überführt, die Lösung wurde ungefähr 3 Minuten mit einem Spatel gemischt und das Gemisch wurde visuell auf eine Färbung der Siliconflüssigkeit hin überprüft. Die Färbung des Harzes zeigte an, dass der Farbstoff in der Zusammensetzung löslich oder hochgradig dispergiert war. Mehrere Farbstoffe benötigten 1 bis 2 Tropfen 0150 bis 300 mg) Dichlormethan, um die Löslichkeit herbeizuführen, und wurden als „etwas löslich" eingestuft. Die Farbstoffe, welche zusätzliches Lösungsmittel benötigten, um die Zusammensetzung zu färben, (d. h. mehr als 1 bis 2 Tropfen) wurden als „unlöslich" eingestuft. Die Daten sind in Tabelle 1b angegeben. Die neutralen Farbstoffe 1–6, 8–9, 12, 15, 16, 21, 23, 29–35, 41, 42, 45–49, 52–55, 57–59 und 61 sowie der anionische Farbstoff 51 waren alle in der Grundzusammensetzung B1 mindestens etwas löslich. Keiner der kationischen Farbstoffe war in der Grundzusammensetzung B1 löslich, wenngleich gegenwärtig angenommen wird, dass eine solche Löslichkeit erreicht werden kann, indem das Anion modifiziert wird, indem das Farbstoffkation modifiziert wird (z. B. durch Einbringen einer geeigneten löslichmachenden Gruppe) oder vielleicht indem das Farbstofflcation modifiziert wird, um einen amphoteren Farbstoff bereitzustellen.

Beispiel 3

[0161] Eine Vielzahl von in Silicon löslichen Farbstoffen wurde in lösungsmittelfreien Siliconformulierungen als „Härtungsindikatoren" bewertet. Die neutralen Farbstoffe 1–6, 8–9, 12, 15, 16, 21, 23, 30–35, 41, 42, 45, 46, 48, 49, 52–58 und 61 sowie der anionische Farbstoff 51 wurden unabhängig durch die folgende Vorgehensweise bewertet. Ungefähr 500 µg eines Farbstoffs wurden in eine 1,5 Dram (6 ml) Glasampulle überfürt. Hierzu wurde ungefähr 1 ml der Grundzusammensetzung B1 gegeben, z. B. mittels einer Einmaltropfpipette, die Lösung wurde ungefähr 3 Minuten mit einem Spatel gemischt und das Gemisch wurde visuell auf eine Färbung des Harzes und die allgemeine Löslichkeit des Farbstoffs hin überprüft. Dichlormethan wurde sparsam eingesetzt (1 bis 2 Tropfen), um die Löslichkeit der weniger löslichen Farbstoffe zu fördern. Ungefähr 1 ml der Grundzusammensetzung C1 wurde in die farbige Lösung überführt, eine Stoppuhr wurde gestartet und die Zusammensetzung wurde 30 Sekunden mit einem Mischstab gründlich gemischt. Die Zusammensetzung wurde vor

einem weißen Hintergrund plaziert und auf die Zeitpunkte hin untersucht, an welchen Gelieren und eine sichtbare Farbänderung eintraten, und insbesondere, ob bei Zimmertemperatur eine Farbänderung vor dem Gelpunkt oder innerhalb der doppelten Zeitdauer wie bis zum Gelpunkt eintrat. Die Daten in Tabelle 1b zeigen, das nahezu alle dieser untersuchten Farbstoffe eine teilweise oder komplette Farbänderung innerhalb der doppelten Zeitdauer wie bis zum Gelpunkt zeigten.

Beispiel 4

[0162] Ein einfaches und effektives Verfahren zur Auswahl geeigneter, die Härtung anzeigender Farbstoffe für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurde entwickelt und eine Vielzahl von Farbstoffen wurde durch dieses Verfahren bewertet. Die Farbstoffe wurden gemäß dem folgenden „Pentamethyldisiloxantest" bewertet. Ungefähr 500 µg des Farbstoffs wurden in eine 1,5 Dram (6 ml) Ampulle aus klarem Glas mit Schraubverschluss überführt.

[0163] Hierzu wurden in dieser Reihenfolge 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und entweder: (A) 25 µl einer Katalysatorlösung, umfassend 25 Gew.-% eines im Handel erhältlichen Katalysators (PC075, erhältlich von United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) in Dichlormethan; oder (B) 10 µl einer im Handel erhältlichen Katalysatorlösung (PC072, erhältlich von United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA), gegeben. Die Ampulle wurde verschlossen, ungefähr 5 Sekunden bei Zimmertemperatur bewegt und die Lösung auf ein Bleichen hin beobachtet. Die Farbstoffe, welche innerhalb von 5 Minuten Bleichen zeigten, zeigten auch in den Zusammensetzungen aus Beispiel 1 eine wesentliche Farbänderung und es wird von diesen angenommen, dass sie zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind. Nachstehend in Tabelle 4a sind die Farbstoffnummer, der Farbstofftyp, die Ergebnisse des Reaktivitätstests und die entsprechenden Ergebnisse der Farbänderung aus Tabelle 1b angegeben. Die Daten aus Tabelle 4a zeigen, dass es für Farbstoffe, die im Reaktivitätstest keine wesentliche Farbänderung zeigten (mit einem Minuszeichen „–" angezeigt), unwahrscheinlich ist, dass sie für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als sichtbare Warnsubstanzen für die Härtung funktionieren; wohingegen es für die Farbstoffe, welche ein positives Testverhalten zeigen (mit einem Pluszeichen „+" angezeigt), wahrscheinlich ist, dass sie als wirksame Warnsubstanzen für die Härtung dienen. Es ist anzumerken, dass die getesteten, neutralen Anthrachinon- und Azofarbstoffe alle im Reaktivitätstest versagten und in den Zubereitungen aus Beispiel 1 als Warnsubstanzen für die Härtung unwirksam waren.

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

91	kationisch	+	+
96	kationisch	+	+
97	kationisch	+	+
99	kationisch	+	+
101	kationisch	+	+
B	neutral	–	–
C	neutral	–	–
D	neutral	–	–
E	neutral	–	–
F	neutral	–	–
G	neutral	–	–
H	neutral	–	–
I	neutral	–	–
J	neutral	–	–
K	neutral	–	–
L	neutral	–	–
M	neutral	–	–
N	neutral	–	–
O	neutral	–	–
P	neutral	–	–
Q	neutral	–	–

Farbstoff-Nummer	Farbstoff-Typ	Ergebnisse des Reaktivitätstests	Ergebnisse der Farbänderung in Tabelle 1b
1	neutral	+	+
2	neutral	+	+
4	neutral	+	+
16	neutral	+	+
52	neutral	+	+
59	neutral	+	+
60	neutral	+	+
77	kationisch	+	+
78	kationisch	+	+
82	kationisch	+	+

Beispiel 5

[0164] Eine Grundzusammensetzung des Hydrids und Farbstoffs (H5) wurde hergestellt, indem in einem Glasbehälter 0,0035 Gewichtsteile des Farbstoffs Nr. 2 und 50 Gewichtsteile der Vernetzungsmittelverbindung aus Herstellungsbeispiel 2 („XL1") vereinigt und gemischt wurden.

[0165] Ein Grundzusammensetzung der Vinylverbindung und des Farbstoffs (V5) wurde hergestellt, indem in einem Glasbehälter 0,0035 Gewichtsteile des Farbstoffs Nr. 2 und 50 Gewichtsteile der vinyl-terminierten Polydimethylsiloxanverbindung aus Herstellungsbeispiel 2 („LMWP") vereinigt und gemischt wurden.

[0166] Eine Katalysatorgrundzusammensetzung (C5) wurde hergestellt, indem in einem Glasbehälter 5 Gewichtsteile der in Herstellungsbeispiel 2 beschriebenen Platinkatalysatorlösung und 5 Gewichtsteile Dichlormethan vereinigt und gemischt wurden.

[0167] Fünf Zusammensetzungen, die variierende Hydrid/Vinyl-Verhältnisse umfassten, wurden gemäß der folgenden Vorgehensweise hergestellt und hinsichtlich Gelieren und Bleichen der Farbe des Farbstoffs bewertet. Jeweils 10 g V5 wurden zusammen mit 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 bzw. 0,60 g H5 in fünf Glasampullen überführt. Die Zusammensetzungen wurden gründlich gemischt, 0,10 g C5 wurden jeder Ampulle hinzugefügt und die Zusammensetzungen wurden erneut bis zur Homogenität gemischt. Die Proben wurden nach 5minütigem Stehen und auch nach ungefähr 1 ständigem Stehen untersucht und es wurde eine Bestimmung des Gelierens und Bleichens vorgenommen. Nachstehend in Tabelle 3 sind angegeben: die Versuchsnummer, die Anteile an H5, V5 und C5, das ungefähre Verhältnis von Hydrid zu Vinyl und, ob nach 5 and 60 Minuten Gelieren und/oder Bleichen eingetreten war. Die Daten zeigen, dass bei allen Zusammensetzungen Gelieren erfolgte (mit dem „+"-Zeichen angezeigt), wohingegen vollständiges Bleichen (mit dem „+"-Zeichen angezeigt) lediglich eintrat, wenn das Verhältnis von Hydrid zu Vinyl ungefähr eins überstieg. Proben mit einem kleineren Verhältnis von Hydrid zu Vinyl als ungefähr eins, bleichten nicht (mit dem „–"-Zeichen angezeigt). Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den Bedingungen dieses Beispiels überschüssiges (d. h. nichtumgesetztes) Hydrid erforderlich ist, um das Bleichen des Farbstoff zu bewirken, und dass die Reaktion zwischen Hydrid und Vinyl gegenüber der Reaktion zwischen Hydrid und Farbstoff bevorzugt abläuft.

Tabelle 5a

Versuch	H5 (g)	V5 (g)	C5 (g)	Hydrid/Vinyl-Verhältnis	Gelieren	Bleichen	
						nach 5 min	nach 60 min
1	0,20	10,0	0,10	0,50	+	–	–
2	0,30	10,0	0,10	0,75	+	–	–
3	0,40	10,0	0,10	1,00	+	leichtes Bleichen	leichtes Bleichen
4	0,50	10,0	0,10	1,25	+	+	+
5	0,60	10,0	0,10	1,50	+	+	+

Beispiel 6

[0168] Gemäß der folgenden Vorgehensweise wurde eine füllstoffhaltige Form- oder Dentalabdruckmaterialmasse hergestellt. Eine füllstoffhaltige Basismasse (B6) wurde hergestellt, indem jeweils 25 Gewichtsteile der Grundzusammensetzung B1 aus Herstellungsbeispiel 2 und Dichlormethan in ein 225 ml Semco-Mischrohr (erhältlich von Technical Resin Packaging Inc., Brooklyn Park, MN) überführt und durch Schütteln bewegt wurden. 0,0034 g Farbstoff Nr. 77 wurden in 1,2 g Dichlormethan gelöst, in die Semco-Patrone gegeben und durch Schütteln gemischt. 10 g Quso WR-55 Füllstoff (erhältlich von Degussa Corp., Dublin, OH) wurden in die Patrone gegeben und 5 Minuten auf einem automatischen Semkit-Mischer Modell 388 (erhältlich von Technical Resin Packaging Inc., Brooklyn Park, MN) gemischt. 50,0 g Imsil A-25 Füllstoff (erhältlich als mikrokristallines Kieselgel Imsil A-25 von Micronized Unimen Specialty Minerals, Cairo, IL) wurden anschließend in die Patrone gegeben und 10 Minuten gemischt. Schließlich wurden zusätzlich jeweils 5 g B1 und Dichlormethan in die Patrone gegeben und 5 Minuten gemischt, wodurch sich eine hellblaue Paste ergab.
[0169] Eine füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzung (C6) wurde hergestellt, indem jeweils 25 Gewichtsteile der Grundzusammensetzung C1 aus Herstellungsbeispiel 2 und Dichlormethan in ein 225 ml Semco-Mischrohr überführt und durch Schütteln bewegt wurden. 8,3 g Quso Füllstoff wurden in das Rohr gegeben, 5 Minuten auf einem Semkit-Mischer Modell 388 gemischt, gefolgt von der Zugabe von 41,7 g Imsil A-25 Füllstoff und 12-minütigem Mischen. Diese Vorgehensweise ergab eine weiße Paste.
[0170] Ungefähr gleiche Volumina von B6 und C6 wurden in unabhängige Kammern einer Doppelzylinder-Mischpatrone, die mit Einlegeteilen abgedichtet waren, gegeben. Die Patrone wurde in ein Hand-Dosiergerät eingelegt, eine statische Mischspitze von Kenics wurde auf der Patrone angebracht und der Katalysator (C1) und die Basiszusammensetzung (B1) wurden mittels Co-Extrusion durch die Mischspitze gemischt. Die statische Mischspitze von Kenics besteht aus einem kreisförmigen Rohr, in dem eine Reihe von kurzen, schraubenförmigen Elementen mit abwechslend links- und rechtsgängigem Schraubengang fixiert sind. Die schraubenförmige Gestaltung der zentralen Elemente bewirkt, dass sich in der Ebene senkrecht zur Rohrachse ein querlaufender Fluss einstellt. Als Folge wird radiales Mischen der zwei Zusammensetzungen erreicht. Eine vollständige Beschreibung der Fluidmechanik eines statischen Kenics-Mischers kann auf den Seiten 327 und 328 in „Fundamentals of Polymer Processing" von Stanley Middleman gefunden werden. Die Siliconverbindung beginnt beim Zusammenmischen der zwei Zusammensetzungen zu reagieren (d. h. zu vernetzen).
[0171] Die gemischte Paste wurde starr und zeigte innerhalb von etwa 6 Minuten eine Farbänderung von hellblau nach blassblau.

Beispiel 7

[0172] Gemäß der folgenden Vorgehensweise wurde eine lösungsmittelfreie, füllstoffhaltige Form- oder Dentalabdruckmaterialmasse hergestellt. Eine füllstoffhaltige Basiszusammensetzung (B7) wurde hergestellt, indem 200 g der Grundzusammensetzung B1 aus Herstellungsbeispiel 2, 2,8 g Silwet L-77 (erhältlich von OSi Specialties, Inc., Lisle, IL) und 20 g Quso WR-55 in einen Planetendoppelmischer nach Ross überführt wurden. Die Materialien wurden 5 Minuten mit 40 U/min gemischt. Anschließend wurden 135 g Imsil A-25 Füllstoff in den Mischertopf gegeben und 5 Minuten gemischt. Schließlich wurden 45,0 g Imsil A-25 in den Mischer gegeben und im Vakuum 35 Minuten gemischt, wodurch sich eine weiße Paste ergab.
[0173] Eine füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzung (C7) wurde hergestellt, indem in einem Ross-Mischer ungefähr 0,0254 g Farbstoff Nr. 2 in 187 g der Grundzusammensetzung C1 aus Herstellungs-

beispiel 2 gelöst wurden. 2,62 g Silwet L-77 und 18,7 g Quso WR-55 wurden in den Ross-Mischer gegeben und 5 Minuten mit 40 U/min gemischt. Ein Aliquot von 126 g Imsil A-25 Füllstoff wurde in den Mischer gegeben, 5 Minuten gemischt, gefolgt von der Zugabe zusätzlicher 42 g Imsil A-25 und 35minütigem Mischen im Vakuum mit 40 U/min. Dieses Verfahren lieferte eine blaue Katalysatorpaste.

[0174] Ungefähr gleiche Volumina von B7 und C7 wurden in unabhängige Kammern einer Doppelzylinder-Mischpatrone gegeben. Die Patrone wurde in ein Hand-Dosiergerät eingelegt, eine statische Mischspitze wurde auf der Patrone angebracht und der Katalysator (C7) und die Basiszusammensetzung (B7) wurden mittels Co-Extrusion durch die statische Mischspitze gemischt. Die gemischte Paste versteifte sich, wurde dann fest und zeigte in ungefähr der gleichen Zeit von 3 bis 3,5 Minuten eine Farbänderung von hellblau nach weiß.

Beispiel 8

[0175] Die Auswirkungen unterschiedlicher Werte des Hydrid/Vinyl-Verhältnisses, des Vinyl/Platin-Verhältnisses und der Farbstoffkonzentration auf die Bleichdauer und die Aushärtungsdauer wurden untersucht, indem ein Experiment mit „Zentralverbund-" Entwurf für drei Variablen angewandt wurde. Experimente dieses Typs sind zum Untersuchen der Auswirkungen der reaktiven Inhaltsstoffe und zum Optimieren der Zusammensetzungsformel, um praktische, nützliche Abdruckmaterialien herzustellen, äußerst nützlich.

[0176] Wie in Tabelle 8a gezeigt, wurden die Katalysatorabdruckmaterialien (C8) individuell hergestellt, indem die angegebenen Gewichtsteile des Platinkatalysators (eine Lösung von 2,55 Gew.-% Pt in vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan, wie in Herstellungsbeispiel 1 beschrieben), des vinyl-terminierten Polydimethylsiloxans („LMWP", wie in Herstellungsbeispiel 2 beschrieben) und Aerosil R202 (ein Quarzstaub, erhältlich von Degussa Corp., Dublin, OH) in ein 225 ml Semco-Rohr gegeben und 7 Minuten mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 gemischt wurden. Basisabdruckmaterialien (C8) wurden gleichfalls durch Zugeben der angegebenen Gewichtsteile des Vernetzungsmittels („XL1", wie in Herstellungsbeispiel 2 beschrieben), des vinyl-terminierten Polydimethylsiloxans „LMWP", des Farbstoffs Nr. 2 (zugegeben als 0,05 gew.-%ige Lösung in $CHCl_3$) und von Aerosil R202 in ein 225 ml Semco-Rohr und 7-minütiges Mischen mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 hergestellt.

[0177] Ungefähr gleiche Volumina von C8 und B8 wurden in unabhängige Kammern einer Doppelzylinder-Mischpatrone gegeben und mittels Extrudieren durch ein statisches Mischelement gemischt. Die Härtungsparameter wurden auf einem Schwingrheometer von Mon-santo Modell R100 bestimmt und sind in Tabelle 8b angegeben. Das Rheometer misst das Torsionsmoment als Funktion der Zeit. „T5" ist die Zeitdauer, bis das Torsionsmoment 5% des Maximalwerts erreicht. „T90" ist die Zeitdauer, bis das Torsionsmoment 90% des Maximalwerts erreicht. Diese Werte nähern die Verarbeitungsdauer bzw. die Aushärtungsdauer der Masse an.

[0178] Tabelle 8b zeigt die Härtungszeiten (790 und T5) sowie die Bleichdauer (BT) bei 27°C für jede Probe. Für das SiH/Vinyl-Verhältnis, das Vinyl/Pt-Verhältnis und die Farbstoffkonzentration wurde gefunden, dass sie alle wesentlich zur Bleichdauer beitragen. Es ist besonders nützlich, die Daten unter Bezug auf die Bleichdauer und das BT/T90-Verhältnis zu untersuchen. Das SiH/Vinyl-Verhältnis war die am stärksten signifikante Variable (d. h. hatte die größte Auswirkung auf den BT-Wert). Die Versuche Nrn. 1, 3, 5, 7 und 13 weisen alle ein SiH/Vinyl-Verhältnis von weniger als 1,0 auf. Anzumerken ist, dass lediglich in Versuch Nr. 3 (der eine geringe Farbstoffkonzentration und ein hohes Vinyl/Pt-Verhältnis hatte) Bleichen beobachtet wurde.

[0179] Durch Untersuchung ausgewählter Versuchspaare kann die Auswirkung der einzelnen Variablen bestimmt werden. Beispielsweise kann durch Vergleich von Versuch Nr. 2 mit Nr. 4, von Versuch Nr. 6 mit Nr. 8 oder von Versuch Nr. 15 mit Nr. 16 die Auswirkung der Veränderung des Vinyl/Pt-Verhältnisses herausbekommen werden. Im allgemeinen verringern zunehmende Mengen an Pt sowohl den BT-Wert als auch das BT/T90-Verhältnis. Durch Vergleich von Versuch Nr. 2 mit Nr. 6, von Versuch Nr. 4 mit Nr. 8 oder von Versuch Nr. 17 mit Nr. 18 die Auswirkung der Farbstoffkonzentration herausbekommen werden. Im allgemeinen vergrößert ein Erhöhen der Farbstoffkonzentration den BT-Wert und das BT/T90-Verhältnis.

[0180] Das BT/T90-Verhältnis ist ein Indikator für die Beziehung zwischen der Aushärtungsdauer und der Bleichdauer. Indikatorzusammensetzungen für den Aushärtungszeitpunkt können auf die Materialien mit einem BT/T90-Verhältnis von ungefähr 1,0 verallgemeinert werden. Zusammensetzungen mit größeren BT/T90-Verhältnissen als etwa 1,2 können in dieser Anmeldung weniger Nützlichkeit haben. Zusammensetzungen mit einem BT/T5-Verhältnis von ungefähr 1,0 können brauchbare Indikatoren für die Verarbeitungsdauer sein.

Tabelle 8a

Ver-such	SiH/Si-Vi	Si-Vi/Pt	Farbstoff (g)	Bleich-dauer (s)	T90 (s)	T5 (s)	Bleich-dauer/T90	Bleich-dauer/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

Tabelle 8b

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

Beispiel 9

[0181] Mehrere andere Farbstoffe, die in den Beispielen 1 und 4 bewertet wurden, wurden gemäß der folgenden Vorgehensweise füllstoffhaltigen Form- oder Dentalabdruckmaterialmassen beigemischt.

[0182] Füllstoffhaltige Katalysatorzusammensetzungen (C9) wurden hergestellt, indem 0,014 Teile des in 0,7 ml $CHCl_3$ gelösten Farbstoffs zu einer Katalysatorgrundlösung, die 96,73 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP", aus Herstellungsbeispiel 2), 0,76 Teile Silwet L-77 und 2,51 Teile Platinkatalysator (Pt-Katalysator vom „Karstedt-" Typ, 2 bis 3% Pt im vinyldimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxan, in ähnlicher Weise hergestellt, wie in Herstellungsbeispiel 1a beschrieben, und mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s) enthielt, in ein 225 ml Semco-Rohr gegeben wurden. 10 Teile Quso WR-55 wurden zugegeben und 5 Minuten mittels eines Semkit-Mischers Modell 388 gemischt. 60 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 5 Minuten gemischt, gefolgt von 30 Teilen Imsil A-25 und Mischen für weitere 30 Minuten, wodurch sich gefärbte Pasten ergaben Füllstoffhaltige Basiszusammensetzungen (B9a und B9b) wurden durch die folgende Vorgehensweise hergestellt. B9a: 178 Teile Vernetzungsmittel („XL1"), 620 Teile vinylterminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 11,2

Teile Silwet L-77 und 80 Teile Quso WR-55 wurden in einen 1 Gallonen Ross-Mischer gegeben und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt. 480 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt. Schließlich wurden 240 Teile Imsil A-25 zugegeben und im Vakuum 50 Minuten mit 30 U/min gemischt, wodurch sich eine gebrochen weiße Paste ergab. B9b: 66 Teile Vernetzungsmittel („XL1"), 231 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 4,2 Teile Silwet L-77 und 30 Teile Quso WR-55 wurden in einen 1 Quart Ross-Mischer gegeben und 5 Minuten mit 40 U/min gemischt. 179 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 40 U/min gemischt. Schließlich wurden 90 Teile Imsil A-25 zugegeben und im Vakuum 50 Minuten mit 40 U/min gemischt, wodurch sich eine gebrochen weiße Paste ergab.

[0183] Ungefähr gleiche Volumina von C9 und B9a (Versuche 1, 2 und 6 bis 10) oder C9 und B9b (Versuche 3 bis 5) wurden in Kammern einer Doppelzylinder-Mischpatrone gegeben und mittels Extrudieren durch ein statisches Mischelement gemischt. Die gemischten Pasten härteten in ungefähr 3 bis 3,5 Minuten (wobei die Härtungsdauer als T90-Wert bei 27°C definiert ist). Die Bleichdauern, definiert als die Zeitdauer bis zum vollständigen Bleichen (verglichen mit einer Referenz, die ohne Farbstoff hergestellt wurde), sind nachstehend in Tabelle 9a aufgelistet.

Tabelle 9a

8	L	purpur	DNB[2]
9	K	blau	DNB[2]
10	M	blau	DNB[2]

Fußnoten zur Tabelle 9a:

[1] Ungefähr 80 bis 90% Bleichen erfolgte in 90 bis 120 Minuten; jedoch bleichte die Probe selbst nach 72 Stunden nicht vollständig aus („DNBC" = did not bleach completely).

[2] Bleichte nicht („DNB" = did not bleach).

Versuch	Farbstoff	Anfangsfarbe	Bleichdauer (27°C) (80°F)
1	keiner	gebrochen weiß	NA
2	Nr. 2	blau	4 Minuten
3	Nr. 53	rosa	5 Minuten
4	Nr. 60	purpur	6 Minuten
5	Nr. 56	rosa	4 Minuten
6	H	rosa	DNBC[1]
7	E	rosa	DNBC[1]

Beispiel 10

[0184] Mehrere andere füllstoffhaltige Form- oder Dentalabdruckmassen wurden unter Verwendung von Farbstoff Nr. 2 und auch mit einem die Härtung nicht anzeigenden Pigment hergestellt, um sowohl einzigartige Anfangsmischungs- als auch Endhärtungsfarben zu verleihen.

[0185] Die die Härtung anzeigende Basisabdruckmaterialmasse (B10) wurde hergestellt, indem 22,4 Teile Silwet L-77, 356 Teile Vernetzungsmittel („XL1"), 1239 Teile vinylterminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP") und 0,23 Teile Farbstoff Nr. 2 (zugegeben als 0,05 gew.-%ige Lösung in $CHCl_3$) in einen Ross-Mischer gegeben und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt wurden. 160 Teile Quso WR-55 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt. 960 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt, gefolgt von 480 Teilen Imsil A-25 und Mischen für weitere 50 Minuten mit 30 U/min im Vakuum, wodurch sich eine blaue Basisabdruckpaste ergab.

[0186] Die Katalysatorabdruckmaterialmassen (C10) wurden hergestellt, indem 11,2 Teile Silwet L-77, 783

Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan („LMWP"), 16,4 Teile Pt-Katalysator (wie in Herstellungsbeispiel 1a beschrieben, aber in „LMWP" verdünnt) und entweder 8 Teile rotes Pigment (erhältlich von Warner-Jenkinson, St. Louis, MO als #K7183 D&C Red #7 Calcium Lake) oder 16 Teile gelbes Pigment (erhältlich von Reed Spectrum, Inc., Minneapolis, MN als Yellow #1604404) in einen Ross-Mischer gegeben und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt wurden. 80 Teile Quso WR-55 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt. 480 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 5 Minuten mit 30 U/min gemischt, gefolgt von 240 Teilen Imsil A-25 und Mischen für weitere 50 Minuten mit 30 U/min im Vakuum, wodurch sich rosa-rötliche (C10a) oder gelbe (C10b) Katalysatorabdruckpasten ergaben.

[0187] Ungefähr gleiche Volumina von C10 und B10 wurden in Kammern einer Doppelzylinder-Mischpatrone gegeben und mittels Extrudieren durch ein statisches Mischelement gemischt. Die gemischten Pasten härteten in ungefähr 3 bis 3,5 Minuten (27°C). Die Anfangsfarbe der C10a/B10-Abdruckpaste ist purpur und bleicht in ungefähr 3,5 Minuten zu einer rosa-rötlichen Farbe aus. Die Anfangsfarbe der C10b/B10-Abdruckpaste ist grün und bleicht in ungefähr 3,5 Minuten zu einer gelben Farbe aus.

Beispiel 11

[0188] Die Wirkung des Hydrosilylierungsinhibitors Diethylmaleat (DEM) auf die Geldauer und die Bleichdauer der härtbaren Zusammensetzungen bei 25°C und 85°C wurden untersucht. Eine Farbstoff-Katalysator-Grundlösung (SDC11) wurde hergestellt, indem 0,0034 g Farbstoff Nr. 2 und ungefähr 0,10 g Dichlormethan in ein Glasgefäß überführt wurden. Ungefähr 50,0 g der Grundzusammensetzung C1 (aus Herstellungsbeispiel 2) wurden in das Glasgefäß überführt und mit einem hölzernen Spatel bis zur Homogenität gemischt. In ähnlicher Weise wurde eine Farbstoff-Basis-Grundlösung (SDB11) hergestellt, indem 0,0034 g Farbstoff Nr. 2, ungefähr 0,10 g Dichlormethan und ungefähr 50,0 g Grundzusammensetzung B1 (aus Herstellungsbeispiel 2) in ein anderes Glasgefäß überführt wurden und die Bestandteile mit einem hölzernen Spatel bis zur Homogenität gemischt wurden. Drei Proben, die verschiedene Mengen Diethylmaleat enthielten, wurden hergestellt, indem 0 µl, 1 µl bzw. 5 µl Diethylmaleat in getrennte 1,5 Dram Glasampullen überführt wurden. Ungefähr 0,50 g der Grundlösung SDC11 und 0,50 g der Grundlösung SDB11 wurden in die jeweiligen Ampullen überführt, 30 Sekunden mit einem Mischstab gründlich gemischt und bei 25°C auf die Geldauer und Bleichdauer hin untersucht.

[0189] Ein zweiter Satz von ähnlichen Proben wurde bei 85°C auf die Gel- und Bleichdauer hin bewertet. Ein Objektträger aus Glas wurde auf eine auf 85°C erwärmte Heizplatte gelegt. Drei Proben, die verschiedene Mengen Diethylmaleat enthielten, wurden hergestellt, indem 0 µl, 1 µl bzw. 5 µl Diethylmaleat in getrennte 1,5 Dram Glasampullen überführt wurden. Ungefähr 0,50 g der Grundlösung SDC11 und 0,50 g der Grundlösung SDB11 wurden in die jeweiligen Ampullen überführt, 30 Sekunden mit einem Mischstab gründlich gemischt und ein Tropfen (0,05 g) des Gemischs wurde auf den erwärmten Objektträger aus Glas aufgetragen. Diese Proben wurden sowohl auf die Geldauer als auch auf die Bleichdauer untersucht und visuell inspiziert. In Tabelle 11 a sind die zugegebenen Mengen an Diethylmaleat und die Gel- und Bleichdauern bei 25 und 85°C angegeben.

Tabelle 11a

Versuch Nr.	DEM (µl)	Geldauer (25°C)	Bleichdauer (25°C)	Geldauer (85°C)	Bleichdauer (85°C)
1	0	135 s	210 s	8 s	12 s
2	1	1,5 Std.	8 Std.	22 s	20 s
3	5	>>48 Std.	signifikantes Bleichen nach 48 Std.	81 s	15 s

[0190] Die Daten zeigen, dass die Zugabe von DEM zu durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzungen zu bei Zimmertemperatur stabilen Zusammensetzungen führt, die gehärtet und bei erhöhten Temperaturen auf die Härtung hin überwacht werden können. Zunehmende Gehalte an DEM führen zu Bleichzeitpunkten, die relativ zu den Gelzeitpunkten bei 85°C nach kürzeren Zeitdauern eintreten, demgemäß werden potentielle Indikatoren für die Verarbeitungsdauer, Geldauer und Aushärtungsdauer bereitgestellt.

Beispiel 12

[0191] Die Wirkung von zwei zusätzlichen aktiven Wasserstoff- (Protonen-) Quellen auf die Geldauer und die

Bleichdauer von härtbaren Zusammensetzungen bei Zimmertemperatur wurde bewertet. Vier Proben, die verschiedene Mengen Dodecanol („DDL") enthielten, wurden hergestellt, indem 0, 5, 10 bzw. 20 µl DDL in getrennte 1,5 Dram Glasampullen überführt wurden. Ungefähr 0,50 g der Grundlösung SDC1 und 0,50 g der Grundlösung SDB1 wurden in die jeweiligen Ampullen überführt, 30 Sekunden mit einem Mischstab gründlich gemischt und bei 25°C auf die Geldauer und Bleichdauer hin untersucht.

[0192] Ein zweiter Satz von Proben, die verschiedene Mengen an Essigsäure („AA") enthielten, wurde bei 25°C auf die Gel- und Bleichdauer hin bewertet. Vier Proben, die verschiedene Mengen Essigsäure enthielten, wurden hergestellt, indem 0 µl, 1 µl, 5 µl bzw. 10 µl AA in getrennte 1,5 Dram Glasampullen überführt wurden. Ungefähr 0,50 g der Grundlösung SDC1 und 0,50 g der Grundlösung SDB1 wurden in die jeweiligen Ampullen überführt, 30 Sekunden mit einem Mischstab gründlich gemischt und bei 25°C auf die Geldauer und Bleichdauer hin untersucht.

[0193] Die Ergebnisse beider Experimente sind in Tabelle 12a aufgeführt.

Tabelle 12a

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

[0194] Die Daten zeigen, dass die Zugabe von DDL zu durch Hydrosilylierung härtbaren Zusammensetzungen zu minimalen Veränderungen der Gel- und Bleichdauern führt. Im Gegensatz hierzu führt die Zugabe von AA zu längeren Geldauern bzw. kürzeren Beichdauern bei Zimmertemperatur. Demgemäß kann die Zugabe von Hilfsstoffen zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, um die Beziehung zwischen der Farbänderung und der Härtungsreaktion einzustellen.

Beispiel 13

[0195] Die Anzeige der Härtungshemmung wird in den folgenden Beispielen unter Verwendung der vorstehend in den Beispielen 9 und 10 beispielhaft veranschaulichten, die Härtung anzeigenden Dentalabdruckmaterialien demonstriert. Ein im Handel erhältlicher Klebstoff vom „Acrylat " Typ (Scotchbond Multipurpose Dental Adhesive „SBMP", erhältlich von 3M, St. Paul, MN) wurde auf einen Abschnitt von ungefähr 5 mm·5 mm eines Objektträgers aus Glas aufgetragen. Bei Acrylatklebstoffen wird manchmal beobachtet, dass sie das Aushärten von Dentalabdruckmaterialien, die über einen Hydrosilylierungsmechanismus härten, verlangsamen oder hemmen. Eine purpurne Abdruckpaste aus Beispiel 10 (C10a/B10) wurde durch einen statischen Mischer extrudiert und über einen Großteil des Objekträgers aufgetragen, einschließlich des mit SBMP beschichteten Abschnitts. Die Hauptmenge des Abdruckmaterials zeigte in ungefähr 3,5 Minuten eine Farbänderung von purpur nach rot/rosa. Anzumerken ist, dass die zuvor mit SBMP beschichtete Fläche in einem purpurartigen Farbzustand verblieb (wodurch angezeigt wird, dass diese Fläche nicht vollständig härtete). Ähnliche Ergebnisse wurden für die Zusammensetzungen C10b/B10 (aus Beispiel 10) und für Versuch 2 in Beispiel 9 erhalten.

[0196] Ein zweikomponentiger (blauer Katalysator und weiße Basiszusammensetzung) die Härtung anzeigender Abdruckkitt, der dem in Beispiel 17 Beschriebenen ähnlich war, wurde unter zwei Sätzen von Mischbedingungen bewertet. Ungefähr jeweils 5 g von Katalysator- und Basisknetmassen wurden von Hand gemischt, wobei Vinylhandschuhe getragen wurden, bis eine homogene blaue Paste erhalten wurde. Die Paste wurde zu einer Kugel gerollt und konnte aushärten. Ein zweites, vergleichbares Gemisch aus Katalysator- und Basis-

zusammensetung wurde unter Verwendung von Latexhandschuhen hergestellt. Von Latexhandschuhen ist bekannt, dass sie manchmal das Aushärten von Dentalabdruckmaterialien, die über einen Hydrosilylierungsmechanismus härten, verlangsamen oder hemmen. Auch diese Materialkugel wurde aushärten gelassen.

[0197] Beide Kugeln härteten zum Großteil. Die mit den Vinylhandschuhen gemischte Probe bleichte zu einer weißen, homogenen Probe aus. Die mit den Latexhandschuhen gemischte Probe zeigte jedoch blaue und weiße Streifen. Von den Streifen wird angenommen, dass sie das unvollständige Härten aufgrund der Verunreinigung durch die Latexhandschuhe anzeigen.

Beispiel 14

[0198] Eine Grundabdruckbasispaste (B14) wurde durch Zusammenmischen von 150 Teilen vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP"), 4,1 Teilen Organohydrosiloxan-Vernetzungsmittel (PS 122.5, erhältlich von United Chemical Technology, Inc., Bristol, PA) und 30 Teilen Imsil A-25 Füllstoff zubereitet.

[0199] Eine Grundlösung von Farbstoff M wurde hergestellt, indem 0,05 Teile Farbstoff in 0,87 Teilen Toluol gelöst wurden. Eine Grundlösung von Farbstoff Nr. 2 (DS14) wurde hergestellt, indem 0,05 Teile Farbstoff Nr. 2 in 1,74 Teilen Toluol gelöst wurden. Zudem wurde eine Grundpaste von Farbstoff Nr. 2 (DP14) hergestellt, indem 5 Teile Farbstoff und 5 Teile Aerosil R976 Quarzstaub (erhältlich von Degussa Corp., Dublin, OH) mittels einer Dreiwalzenmühle in 90 Teilen vinyldimethyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 1,0 Pa·s („VLMWP", erhältlich von OSi Specialties Inc., Danbury, CT) dispergiert wurden. Eine Grundlösung des Chlorplatinsäure- ($H_2PtCl_6 \cdot 6\ H_2O$, „CPA") Katalysators wurde durch Lösen von 0,04 Teilen CPA in 0,79 Teilen Isopropanol hergestellt.

[0200] Die die Härtung anzeigenden Formulierungen wurden hergestellt, indem ausreichende Mengen Farbstoff und Katalysator zu 30,7 Teilen Basispaste (B14) gegeben wurden, so dass sich 100 ppm Farbstoff (bezogen auf LMWP) und 30 ppm Pt (bezogen auf LMWP) ergaben, und von Hand gemischt wurden. Die Formulierungen wurden, wie in Tabelle 14a aufgeführt, auf den Gelpunkt, Härtungspunkt und Bleichpunkt überwacht.

Tabelle 14a

Versuch	Farbstoff	Gelpunkt	Härtungspunkt	Bleichpunkt
1	M	70-80 Minuten	180-240 Minuten	DNB[1]
2	Nr. 2[2]	>300 Minuten	<1200 Minuten	PB[3]
3	Nr. 2[4]	>300 Minuten	<1200 Minuten	PB

[1] „DNB" (did not bleach) = war nach 72 Stunden nicht ausgebleicht.

[2] als Toluollösung (DS14).

[3] „PB" (partial bleaching) = teilweise gebleicht.

[4] als dispergierte Paste (DP14).

[0201] Anzumerken ist, dass Vergleichsfarbstoff M nach einem Zeitraum von 72 Stunden nach dem Beginn der Härtungsreaktion kein Ausbleichen zeigte, während Farbstoff Nr. 2 in dieser nicht bevorzugten Zusammensetzung etwas teilweises Bleichen zeigte.

Beispiel 15

[0202] Das vorstehende Exeriment wurde mit den folgenden Veränderungen wiederholt:

1) die Farbstoffkonzentration wurde auf 200 ppm erhöht, bezogen auf LMWP;
2) eine CPA-Grundlösung wurde durch Lösen von 0,10 Teilen CPA in 0,79 Teilen Isopropanol hergestellt und
3) 0,15 Teile Silwet L-77 grenzflächenaktive Substanz je 15,3 Teilen Abdruckpaste wurden bei den angegebenen Versuchsnummern hinzugefügt.

[0203] Die Zubereitungen wurden, wie in Tabelle 15a aufgeführt, auf den Gelpunkt, Härtungspunkt und Bleichpunkt überwacht.

Tabelle 15a

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

[1] „DNB“ (did not bleach) = war nach 72 Stunden nicht ausgebleicht.

[2] als Toluollösung (DS14).

[0204] Die Zusammensetzung, die Silwet und Farbstoff Nr. 2 (Versuch 4) enthielt, zeigte Bleichen, während die Zusammensetzung, die Silwet und den Vergleichsfarbstoff M (Versuch 2) enthielt, nicht bleichte.

Beispiel 16

[0205] Eine Grundkatalysatorlösung (C16A) wurde durch Kombinierem von 400 Teilen vinyldimethyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan) mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") mit 11 Teilen Pt-Katalysator (aus Herstellungsbeispiel 1a) hergestellt. Eine Grundkatalysatorlösung (C16S) wurde durch Kombinierem von 400 Teilen vinyldimethyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan) mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") mit 11 Teilen Pt-Katalysator (aus Herstellungsbeispiel 1a) und 8 Teilen Silwet L-77 grenzflächenaktiver Substanz hergestellt. Eine Grundbasislösung (B16) wurde durch Kombinieren von 12,5 Teilen Organohydropolysiloxan-Vernetzungsmittel („XL1") mit 0,25 Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan-Inhibitor („DVTMDS") hergestellt. 0,04 Teile DP14 wurden zu 20 Teilen der Katalysatorlösungen C16A oder C16S gegeben. Synthetische oder mineralische Füllstoffe wurden entsprechend Tabelle 16a zugegeben, wodurch Abdruckmaterialpasten hergestellt wurden. Diese Pasten wurden durch Zugeben von 2,55 Teilen der Basisgrundlösung B16 und 120-sekündigem Mischen gehärtet. Die Anfangsfarbe, die Geldauer, die Härtungsdauer und die Bleichdauer jedes Versuchs sind in Tabelle 16a aufgelistet.

Tabelle 16a

6S	Quso (2)	blau	5,0 Minuten	7,5 Minuten	7,5 Minuten
7A	Aerosil R976 (1)	blau-grün	5,0 Minuten	7 Minuten	>20 Minuten
7S	Aerosil R976 (1)	blau	5,0 Minuten	7 Minuten	7 Minuten
8A	Cabosil M5 (1)	grün	4,0 Minuten	6 Minuten	>20 Minuten
8S	Cabosil M5 (1)	blau	4,5 Minuten	6,5 Minuten	6,5 Minuten

Fußnoten zur Tabelle 16a:

[1] Versuchsnummern mit einem „A" enthalten die Grundkatalysatorlösung C16A, während die Versuchsnummern mit einem „S" die Grundkatalysatorlösung C16S enthalten.

[2] „Quso" = Quso WR-55.
„Cabosil M5" = hydrophiler Quarzstaub, erhältlich von Cabot Corp., Tuscola, IL.
„Imsil" = Imsil A-25.
„Vicron" = Vicron 45-3 Calciumcarbonat, erhältlich von Pfizer, Inc., New York, NY.
„Talkum" = Beaverwhite 200, wasserhaltiges Magnesiumsilikat, erhältlich von Cyprus Industrial Minerals, Inc., Englewood, CO.
„Aluminiumoxid" = A208, hydratisiertes Aluminiumoxid, erhältlich von R.J. Marshall, Inc., Southfield, MI.

Versuch[1]	Füllstoff[2] (Teile)	Farbe	Geldauer	Härtungs-dauer	Bleichdauer
1A	keiner	blau	6,5 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
1S	keiner	blau	6,5 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
2A	Imsil (4)	blau-grau	6,5 Minuten	9 Minuten	>20 Minuten
2S	Imsil (4)	blau	6,5 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
3A	Vicron (4)	blau	6,0 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
3S	Vicron (4)	blau	6,0 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
4A	Talkum (4)	blau-grau	6,0 Minuten	9 Minuten	>15 Minuten
4S	Talkum (4)	blau	6,0 Minuten	9 Minuten	12 Minuten
5A	Aluminiumoxid (4)	blau	5,0 Minuten	8 Minuten	8 Minuten
5S	Aluminiumoxid (4)	blau	6,0 Minuten	9 Minuten	9 Minuten
6A	Quso (2)	blau	5,0 Minuten	7 Minuten	7 Minuten

[0206] Im allgemeinen scheint der Einschluss von Silwet L-77 nicht die Härtungsdauer oder die Bleichdauer zu beeinflussen. Es ist anzumerken, dass der Einschluss bestimmter Füllstoffe sowohl die Anfangsfarbe der Paste als auch die Bleichdauer zu beeinflussen scheint. Für Füllstoffe, welche die Farbe und die Bleichdauer beeinflussen, kann der Effekt mit Silwet L-77 umgekehrt werden.

Beispiel 17

[0207] Die Härtung anzeigende Kittkatalysator- und Basisabdruckmaterialien wurden durch Mischen der folgenden Inhaltsstoffe in einem 1 Gallonen Ross-Mischer hergestellt.

Tabelle 17a

Mineralöl[4]	6,50	6,50
Vicron 45-3	36,75	36,75
Imsil A-25	36,75	36,75
Silwet L-77	–	0,35
DVTMDS	–	0,0067
Farbstoff Nr. 2	–	0,006

Fußnoten zur Tabelle 17a:

[1] „HMWP“ = vinyl-terminiertes Poly(dimethylsiloxan) mit einer Viskosität von 60 Pa · s und einem Molekulargewicht von ungefähr 60.000 g/mol.

[2] aus Herstellungsbeispiel 1a

[3] „Vernetzungsmittel“ = ein Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymer mit einer Viskosität zwischen etwa 50 und 70 mPa · s und mit ungefähr 0,13% aktivem Wasserstoff („XL2“).

[4] „Mineralöl“ = Kaydol™, weißes Mineralöl, USP-Qualität, erhältlich von Witco Chemical Corp., Conneborn Div., Chicago, IL.

Inhaltsstoff	Katalysator (Teile)	Basiszusammensetzung (Teile)
LMWP	5,80	5,00
HMWP[1]	13,60	11,70
Pt-Katalysator[2]	0,60	–
Vernetzungsmittel[3]	–	3,10

[0208] Die Katalysator- und Basisknetabdruckmaterialpasten wurden zusammengemischt, wodurch sich eine die Härtung anzeigende Zubereitung mit T5 = 127 Sekunden, T90 = 190 Sekunden und einer Bleichdauer = 292 Sekunden bei 27°C ergab.

Beispiel 18

[0209] Herstellung eines Silwet-freien Abdruckmaterials. Abdruckmaterialkatalysator- und Basispaste wurden durch Mischen der folgenden Inhaltsstoffe hergestellt.

Tabelle 18a

Fußnoten zur Tabelle 18a:

[1] aus Herstellungsbeispiel 1a.

[2] „XL2“.

Inhaltsstoff	Katalysator (Teile)	Basiszusammensetzung (Teile)
VLMWP	83,1	51,2
Pt-Katalysator[1]	3,04	–
Vernetzungsmittel[2]	–	34,12
DVTMDS	–	0,07
Vicron 45-3	107,5	108,5
Quso WR-55	6,1	7,1
Farbstoff Nr. 2	0,014	–

[0210] Die Katalysator- und Basispasten wurden in getrennte Zylinder einer Doppelzylinder-Spritze gegeben und durch ein statisches Mischelement extrudiert. Das Material hatte Werte von T5 = 129 Sekunden, T90 = 160 Sekunden und eine Bleichdauer = 240 Sekunden bei 27°C.

Beispiel 19

[0211] Herstellung von dimensionsverkleinerten Strukturabriebsformen. Die Grundkatalysator- und Basislösungen wurden zur Verwendung bei der Herstellung von dimensionsverkleinerten Formen durch Mischen der folgenden Substanzen hergestellt.

Tabelle 19a

Inhaltsstoff	Katalysator (Teile)	Basiszusammensetzung (Teile)
LMWP	1325	1010
HMWP	667	667
Pt-Katalysator[1]	8	–
Vernetzungsmittel[2]	–	320
DVTMDS	–	3
VMP Naphtha	2000	2000

Fußnoten zur Tabelle 19a:

[1] aus Herstellungsbeispiel 1a.

[2] „XL2".

[0212] Die Katalysator- und Basislösungen wurden gemischt und auf eine flache, strukturierte Matrize gegossen. Das System wurde geschlossen, um das Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Nach 3 Stunden härtete das Material und innerhalb eines Zeitraums von etwa 15 Minuten trat eine Farbänderung von blau nach klar auf. An diesem Punkt wurde die gehärtete Probe aus der Matrize entnommen werden und das Lösungsmittel konnte verdampfen, wodurch eine dimensionsverkleinerte Form mit 50% des ursprünglichen Matrizenvolumens erzeugt wurde.

Beispiel 20

[0213] Eine Grundkatalysatorharzlösung (C20) wurde durch Mischen von 190 Teilen VLMWP, 4,72 Teilen Platinkatalysator aus Herstellungsbeispiel 1a und 3,30 Teilen Silwet L-77 hergestellt. Eine Grundbasisharzlösung (B20) wurde durch Mischen von 193 Teilen VLMWP, 0,21 Teilen Divinyltetramethyldisiloxan, 98,82 Teilen XL2

und 4,95 Teilen Silwet L-77 hergestellt. Eine Grundfarbstoffpaste (DP20) wurde unter Verwendung einer Dreiwalzen-Mühle aus 83 Teilen VLMWP, 12 Teilen Quso WR-55 und 5 Teilen Farbstoff Nr. 2 hergestellt. Abdruckmaterialkatalysatorpasten wurden durch Mischen von 90 Teilen C20, 10 Teilen Quso WR-55, 100 Teilen Imsil A-25 und gegebenenfalls 0,30 Teilen DP20 hergestellt. Abdruckmaterialbasispasten wurden durch Mischen von 90 Teilen B20, 10 Teilen Quso WR-55, 100 Teilen Imsil A-25 und gegebenenfalls 1,4 Teilen eines rosafarbenen oder gelben Fluoreszenzpigments (Aurora Pink AX-11 oder Saturn Yellow AX-17, erhältlich von DAY-GLO Color Corp., Cleveland, OH) hergestellt. Die Härtungsabdruckpasten wurden hergestellt, indem die Katalysator- und Basispasten in getrennte Zylinder einer Doppelzylinder-Spritze gegeben und durch einen statischen Mischer extrudiert wurden.

[0214] Anfangs- und Endfarben wurden mittels eines Farbcomputer/Spektralphotometer-Instruments (ein Milton Roy Diano Match Scan II Doppelstrahlspektralphotometer mit einer diffusen Lichtquelle) bestimmt. Die Messungen wurden unter Verwendung einer Probenflächenansicht von 25 mm Durchmesser und einschließlich gerichteter Reflexion durchgeführt. Die Oberflächenfarben von 3 mm dicken Platten der Abdruckpasten wurden gemessen und im CIE L*A*B* Farbsystem (wie in „Principles of Color Technology", Billmeyer & Saltzman, 2. Auflage, 1981, beschrieben) angegeben. Dieses System basiert auf einem 3-dimensionalen Farbraum, wobei die positive X-Achse rot wiedergibt, die negative X-Achse grün wiedergibt, die positive Y-Achse gelb wiedergibt, die negative Y-Achse blau wiedergibt und die Z-Achse von Null (schwarz) bis 100 (weiß) läuft, wobei sich der Ursprung bei 50 befindet.

Tabelle 20a

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

Fußnoten zu den Tabellen 20a und 20b:

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

Table 20b

Versuch Nr.	Farbstoff	Pigment	Anfangsfarbe der Zusammensetzung	Endfarbe der Zusammensetzung nach dem Härten
1	keiner	keines	gebrochen weiß	gebrochen weiß
2	+	keines	blau	gebrochen weiß
3	keiner	rosa	rosa	rosa
4	+	rosa	purpur	rosa
5	keiner	gelb	gelb	gelb
6	+	gelb	grün	gelb

[0215] Dieses Experiment veranschaulicht, dass vollständiges Bleichen des Farbstoffs in dem Maß eintritt, wie die Zusammensetzungen reagieren und härten. Dies wird durch den Vergleich der Endfarben der Proben mit Farbstoff Nr. 2 und ohne Farbstoff Nr. 2 veranschaulicht. Beispielsweise beträgt der Unterschied zwischen den Endfarben (d. h. nach dem Härten) aus Versuch Nr. 1 und Versuch Nr. 2 etwa 0,71 ΔE*-Einheiten. Dieser geringe Farbunterschied liegt klar unterhalb des Niveaus, das durch das menschliche Auge nachgewiesen werden kann. In ähnlicher Weise ergeben sich beim Vergleich der Versuche 3 und 4 sowie der Versuche 5 und 6 ΔE*-Werte unterhalb des Niveaus, das leicht durch das menschliche Auge nachgewiesen werden kann.

[0216] Dieses Experiment veranschaulicht auch, dass leicht beobachtbare Farbänderungen bei den Proben eintreten, die einen die Härtung anzeigenden Farbstoff enthalten. Die Versuche 1, 3 und 5 enthalten keinen die Härtung anzeigenden Farbstoff und ändern die Farbe in Folge des Härtungsvorgangs nicht (die ΔE*-Werte für diese Versuche betragen 0,23, 0,24 bzw. 0,08). Die Versuche 2, 4 und 6 enthalten jeweils einen die Härtung anzeigenden Farbstoff. Anzumerken ist, dass diese Versuche auch große Farbänderungen zeigen (15,27, 16,70 bzw. 16,17), wenn die Proben härten. Für Dentalabdruckmaterialien (und ähnliche Massen, die mit dem menschlichen Auge zu überwachen sind) braucht die Größe der durch den Farbstoff gezeigten Farbänderung nur die Größe der Änderung zu sein, die mit dem menschlichen Auge zu beobachten ist. Vorzugsweise zeigt das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 5 ΔE*-Einheiten, wenn es wie vorstehend beschrieben getestet wird. Stärker bevorzugt zeigt das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten. Am stärksten bevorzugt zeigt das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 15 ΔE*-Einheiten.

[0217] **Fig.** 1 veranschaulicht graphisch ΔE* als Funktion der Härtungsdauer für die Versuche 2, 4 und 6. Um diese Diagramme zu erstellen, wurden die Proben gemischt und in das Spektralphotometer gestellt. Ein Scan der Anfangsfarbe wurde erhalten (innerhalb von weniger als 1,25 Minuten) und als Referenzfarbe verwendet. Zusätzliche Scans wurden aufgenommen, als das Material härtete, und wurden mit dem Anfangsscan verglichen. Der Farbunterschied (ΔE*) wurde für jeden zusätzlichen Scan ausgerechnet und eingezeichnet. Tabelle 20c enthält die Rohdaten für diese Scans. Wie in **Fig.** 1 zu sehen ist, war die Farbänderung für diese Proben sehr ausgeprägt (Anfangsfarbe Endfarbe) und trat innerhalb einer sehr kurzen Zeitdauer auf. Anzumerken ist, dass die Farbänderung für jede Probe mit dem Gelpunkt des Materials zusammenfiel. Demzufolge war die ausgeprägte, rasche Farbänderung ein sehr guter Indikator der Aushärtungsdauer des Materials. Die T90-Werte für die Versuche 2, 4 bzw. 6 betrugen 5,28, 5,37 bzw. 5,20 Minuten, die Zeitdauer, in der sich die Farbe bis auf innerhalb von 3 ΔE*-Einheiten der Endfarbe verändert hat. Zudem entspricht die Zeitdauer, in der sich die Anfangsfarbe um 3 ΔE*-Einheiten von der Anfangsfarbe verändert hat, ungefähr den T5-Werten der Versuche 2, 4 bzw. 6 mit 3,8, 3,9 bzw. 3,9 Minuten. Dies demonstriert die Wirksamkeit der Anzeige sowohl der Verarbeitungsdauer als auch der Aushärtungsdauer in einer einzelnen Zubereitung.

Table 20c

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

Beispiel 21

[0218] Eine Grundkatalysatorharzlösung (C21) wurde durch Mischen von 2928 Teilen LMWP mit 72 Teilen des Katalysators aus Herstellungsbeispiel 1a hergestellt. Die die Härtung anzeigenden Katalysatorpasten wurden durch Mischen von 295 Teilen C21, 4,5 Teilen grenzflächenaktiver Substanz oder Netzmittel gemäß Tabelle 21, 30 Teilen Quso WR-55, 300 Teilen Imsil A-25 und 0,96 Teilen Grundlösung DP20 in einem Doppelplanetenmischer nach Ross hergestellt. Eine Basisabdruckpaste (B21) wurde durch Mischen von 465 Teilen VLMWP, 195 Teilen XL2, 1,0 Teilen DVTMDS, 60 Teilen Aerosil R976 und 780 Teilen Imsil A-25 in einem Doppelplanetenmischer nach Ross hergestellt. Die Katalysator- und Basisabdruckpasten wurden in getrennte Zylinder einer Doppelzylinder-Spritze gegeben, durch eine statisches Mischspitze extrudiert und visuell auf eine Farbänderung beim Härten hin geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 angegeben.

Tabelle 21

Versuch	Netzmittel	Anfangsfarbe	gehärtete Farbe
1	keines	grau	grau
2	Neodol® 1-9[2]	blau	gebrochen weiß
3	Carbowax®[3]	blau	gebrochen weiß
4	Triton X102[4]	blau	gebrochen weiß
5	Fluorad FC170C[5]	blau	gebrochen weiß
6	Fluorad FC430[5]	blau	gebrochen weiß
7	zweibasiger Ester[6]	blau	gebrochen weiß

[1] „Anfangsfarbe“ ist die Farbe der Katalysatorabdruckpaste.

[2] erhältlich von Shell Chemical Co., Houston, TX.

[3] Sentry® Polyethylenglycol 400, erhältlich von Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc., Danbury, CT.

[4] erhältlich von Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA.

[5] erhältlich von 3M Co., St. Paul, MN.

[6] ein Gemisch aus Dimethylglutarat, Dimethyladipat und Dimethylsuccinat und erhältlich von E.I. duPont deNemours, Wilmington, DE. Diese Abdruckmaterialpaste wurde unter Verwendung eines vorstehend beschriebenen Semkit Mischers 388 hergestellt.

[0219] Das vorstehende Beispiel veranschaulicht, dass eine Vielzahl von grenzflächenaktiven Substanzen oder Netzmitteln in den füllstoffhaltigen, erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt werden kann. Die füllstoffhaltige Zusammensetzungen aus Versuch Nr. 1 zeigte keine „blaue" Anfangsfarbe, wie dies die Versuche 2 bis 7 taten, die ein Netzmittel enthielten. Die Zusammensetzungen mit einem Netzmittel zeigten beim Härten alle eine leicht zu beobachtende Farbänderung.

Beispiel 22

Reduktionspotential und spektroskopische Daten verschiedener Farbstoffe

[0220] Reduktionspotentiale durch Cyclovoltametrie: Für eine Diskussion der zugrundeliegenden Theorie der Potentiometrie in organischen Lösungsmitteln, des bevorzugten Verfahrens zum Referenzieren (Setzen des Bezugpunkts) bei Spannungsmessungen mittels Ferricinium- und Cobalticinium-Salzen sowie der Verwendung der Cyclovoltametrie zur Durchführung solcher Messungen verweisen wir auf „Chemistry of Nonaqueous Solvents", Bände I (1966) und IV (1976), herausgegeben von J. J. Lagowski, Academic Press, NY, und besonders auf die Kapitel in Band I mit dem Titel „Electrode Potentials in Non-Agueous Solvents" von H. Strehlow, insbesondere Seite 159, und das Kapitel in Band IV mit dem Titel „Redox Systems in Nonaqueous Solvents" von M. Rumeau, insbesondere die Seiten 90 und 96.

[0221] Basierend auf dem Vorstehenden wurden Lösungen mit ungefähr 0,0100 molar Farbstoff in einer 0,100 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in trockenem Acetonitril-Trifluorethanol (99 : 1 Vol.-%) hergestellt. Die Reduktionspotentiale wurden bezüglich einer gesättigten Kalomelelektrode bei einer Scangeschwindigkeit von 20 V je Sekunde hin zu negativeren Werten gemessen und werden als das Spitzenpotential angegeben.

[0222] Die Umwandlung auf andere Elektroden/Potential-Skalen kann unter Verwendung der Messwerte für die Reduktionspotentiale der Cobalticinium- und Ferricinium-Salze, wie sie in Tabelle 22 berichtet sind, durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise ist auch anwendbar, um vernünftige Abänderungen im Lösungsmittel, die durch experimentelle Faktoren, wie die Löslichkeit, notwendig sind, zu korrigieren. Die so erhaltenen Re-

duktionpotentiale sind in Tabelle 22 angegeben. Die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugten, die Härtung anzeigenden Farbstoffe weisen ein Reduktionspotential von mehr als –0,80 auf. Die stärker bevorzugten, die Härtung anzeigenden Farbstoffe weisen ein Reduktionspotential zwischen 0 und –0,80 auf.

[0223] Spektroskopische Messungen: Die für die Cyclovoltametrie hergestellten Farbstofflösungen wurden in trockenem Acetonitril mit spektroskopischer Qualität auf 0,000050 molar verdünnt und ihre Spektren wurden in 10 mm Quarzzellen von 200 bis 800 nm mittels eines Perkin-Elmer Nr. 330 Spektralphotometers gemessen. Falls die maximale Extinktion 3,0 übersteigt, wurde eine weitere fünffache Verdünnung auf 0,000010 molar durchgeführt. In Tabelle 22 sind die Wellenlängen der maximalen Extinktion (λ_{max}) in Nanometern (nm) und die Wellenlängen (kurze bzw. lange), bei denen die Extinktion auf die Hälfte des maximalen Werts gefallen war, aufgelistet. Die zuletzt genannten Werte dienen dazu, die Signalbreite und -gestalt anzuzeigen. Der „molare Extinktionskoeffizient", der auch als „molare Extinktion" bezeichnet wird, (ε), ist die gemessene Extinktion, korrigiert bezüglich der Konzentration des Farbstoffs. Für im Handel erhältliche Farbstoffe, deren Strukturen nicht offenbart wurden, wurde ein nominales Molekulargewicht von 475 zum Berechnen der Molaritäten verwendet. In einigen Fällen, insbesondere bei Probe Nr. 55, bedeutet eine mangelnde Reinheit, dass die wahren molaren Extinktionskoeffizienten proportional größer sein werden als die berichteten Werte. Wie es in der Spektralphotometrie üblich ist, werden auch die dekadischen Logarithmen der molaren Extinktionskoeffzienten in Tabelle 22 berichtet.

Tabelle 22

Probe Nr.	C.V. Reduktions-potential	Wellenlänge der maximalen sichtbaren Absorption λ_{max} (nm)	molarer Extinktions-koeffizient ε	Wellenlängen mit halber maximaler, sichtbarer Absorption (nm)		log ε
				$\lambda'_{1/2}$	$\lambda''_{1/2}$	
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
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
Cobalticinium-hexafluoro-phosphat (Referenz)	-0,939					
Ferricinium-hexafluoro-phosphat (Referenz)	+0,453					

Beispiel 23

[0224] Eine Grundkatalysatorpaste wurde hergestellt, indem in einem Ross-Mischer 33 Teile Platinkatalysator (Herstellungsbeispiel 1a), 1449 Teile vinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2,0 Pa·s („LMWP") und 180 Teile Quso WR-55 kombiniert wurden und 10 Minuten mit 30 U/min gemischt wurden. 1320 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 70 Minuten mit _ U/min gemischt. 1320 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 70 Minuten mit 30 U/min gemischt. 18 Teile Silwet L-77 wurden hinzugefügt und 35 Minuten im Vakuum mit 30 U/min gemischt, wodurch die Katalysatorpaste C23 hergestellt wurde.

[0225] Basispasten wurden hergestellt, indem die angegebene Anzahl der Farbstoffteile, siehe Tabelle 23, zu 3,3 Teilen Silwet L-77 gegeben wurden. Das Silwet/Farbstoff-Gemisch wurde zu einem Gemisch aus 136 Teilen LMWP, 54 Teilen Organohydropolysiloxan, XL2, und 0,17 Teilen 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan gegeben und heftig geschüttelt. 180 Teile dieses Gemischs und 22,5 Teile Quso WR-55 wurden in einen Ross-Mischer gegeben und 10 Minuten mit 40 U/min gemischt. 173 Teile Imsil A-25 wurden hinzugefügt und 70 Minuten im Vakuum mit 40 U/min gemischt, wodurch blaue Basispasten BXX erzeugt wurden. Diese Pasten wurden in getrennte Zylinder einer Doppelzylinder-Spritze gegeben und auf die Bleich- und Härtungseigenschaften hin bewertet.

Tabelle 23

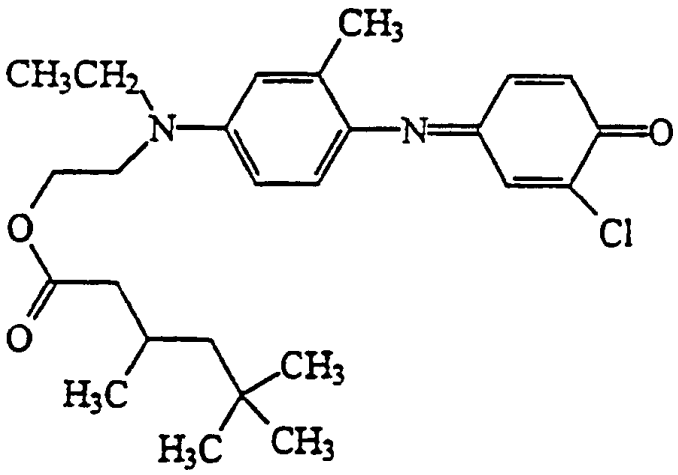
Versuch	Farbstoff	Farbstoff (Teile)	Ergebnisse der Härtungsanzeige
1	CMDI-TMHE	0,042	bleicht am Härtungspunkt
2	CMDDI	0,038	bleicht am Härtungspunkt
3	CMDI-Cl	0,090	bleicht am Härtungspunkt
4	CDHI	0,080	bleicht am Härtungspunkt
5	CMDI-OH	0,024	in der Zubereitung nicht löslich
6	CDI	0,022	bleicht am Härtungspunkt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

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

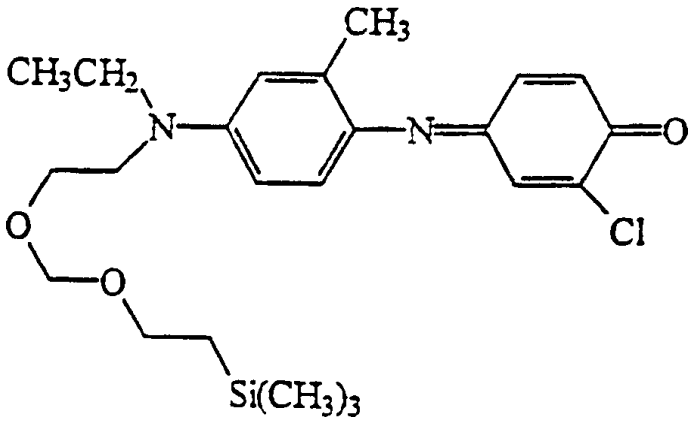
[0226] Die Verbindungen 3 bis 11 wurden entsprechend der Vorgehensweise von Beispiel 4 getestet. Sie bleichten gemäß der in Beispiel 4 definierten Beschreibung.

[0227] Die chemischen Strukturen dieser Farbstoffe sind folgende.

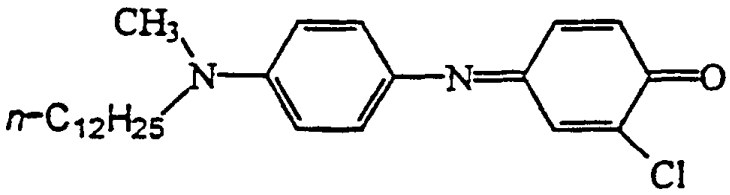
CMDI-TMHE
Beispiel 23 Nr. 1
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-(3,5,5-trimethylhexanoxy)ethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexandien-1-on



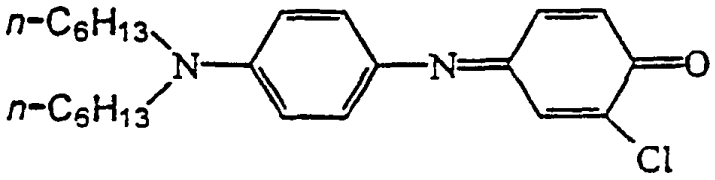
CMDI-TMSether
Beispiel 23 Nr. 7
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(3,5-dioxa-7-(trimethylsilyl)heptyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexandi-en-1-on



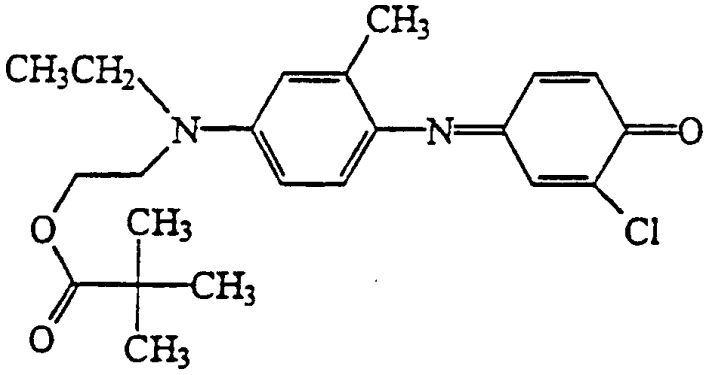
CMDI-TMSether
Beispiel 23 Nr. 2
2-Chlor-4-[[4-(N-dodecyl-N-methylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexandien-1-on



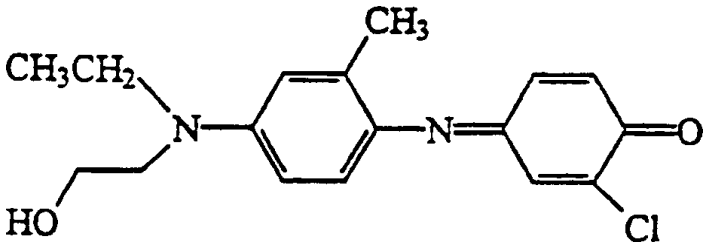
CDHI
Beispie123 Nr. 4
2-Chlor-4-[[4-(dihexylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



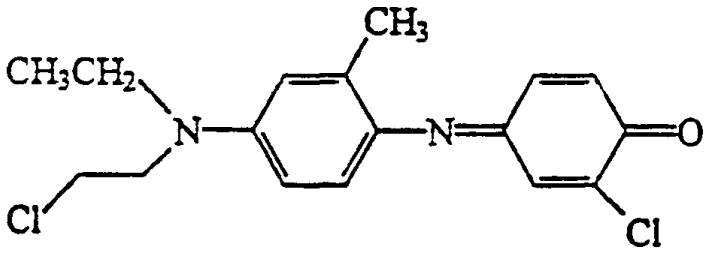
CMDI-PIV
Beispie123 Nr. 11
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-(dimethylpropionoxy)ethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



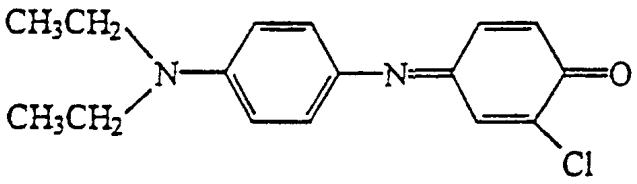
CMDI-OH
Beispie123 Nr. 5
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



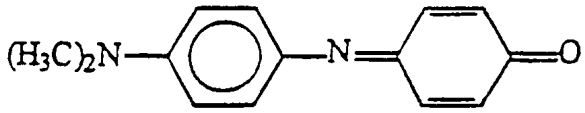
CMDI-Cl
Beispiel 23 Nr. 3
2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(N-ethyl-N-(2-chlorethyl)amino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



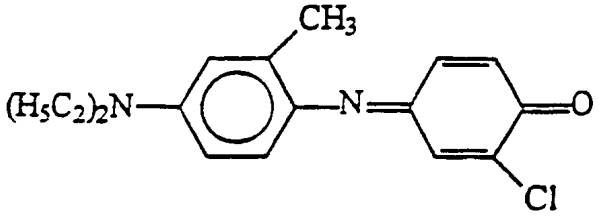
CDI
Beispiel 23 Nr. 6
2-Chlor-4-[[(4-diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on



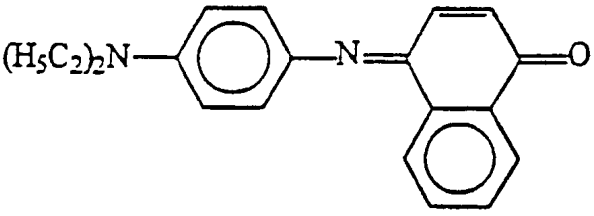
(Farbstoff Nr. 1)



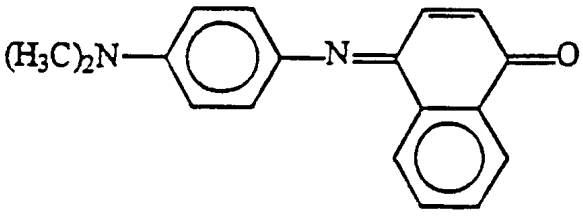
(Farbstoff Nr. 2)



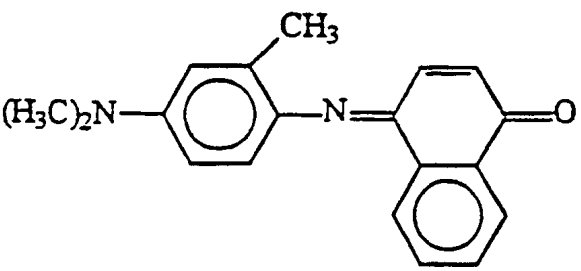
(Farbstoff Nr. 3)



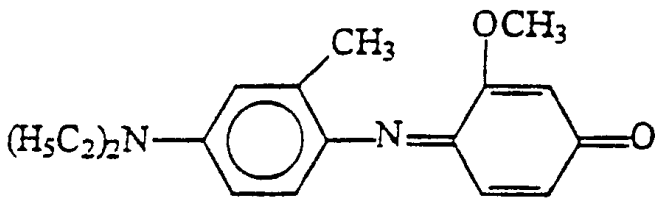
(Farbstoff Nr. 4)



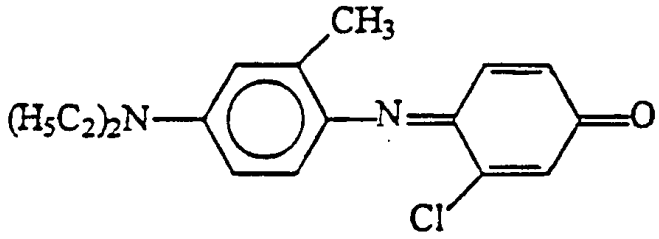
(Farbstoff Nr. 5)



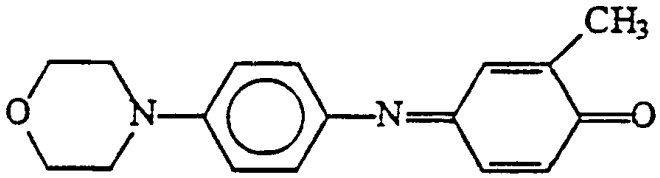
(Farbstoff Nr. 6)



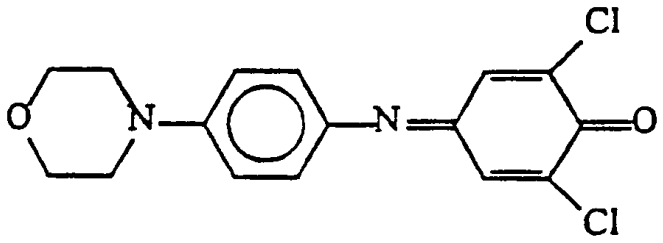
(Farbstoff Nr. 7)



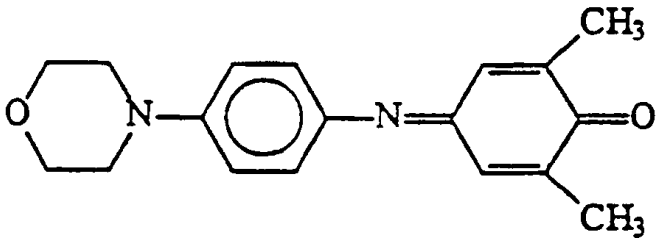
(Farbstoff Nr. 8)



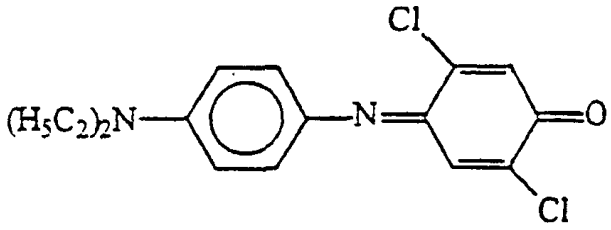
(Farbstoff Nr. 10)



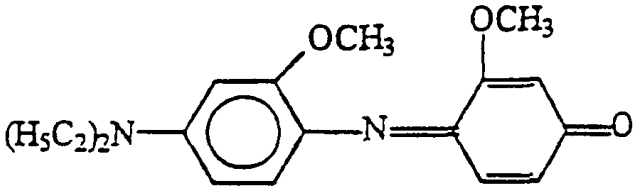
(Farbstoff Nr. 11)



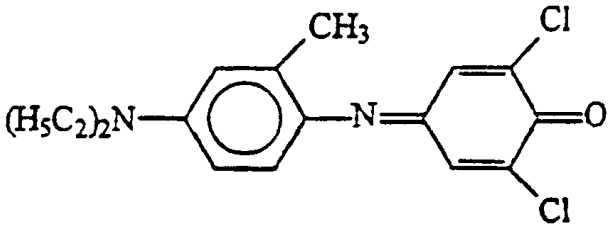
(Farbstoff Nr. 12)



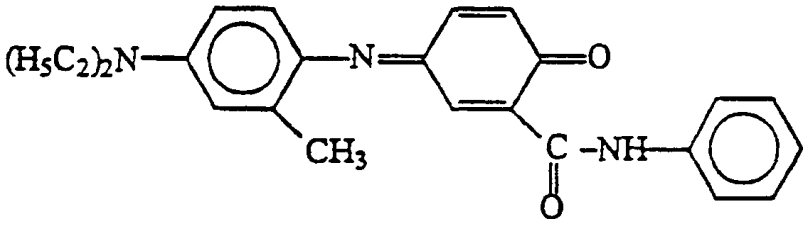
(Farbstoff Nr. 13)



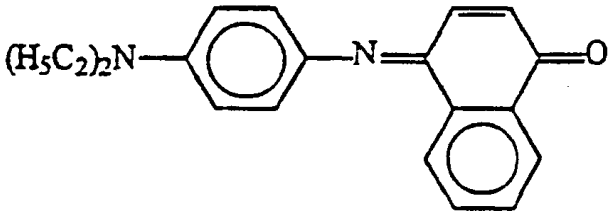
(Farbstoff Nr. 14)



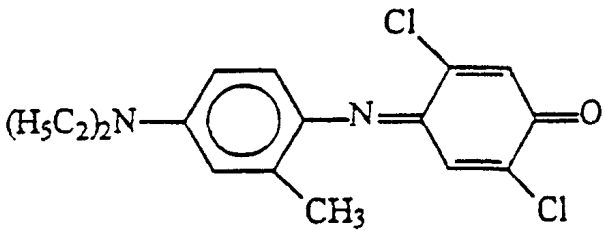
(Farbstoff Nr. 15)



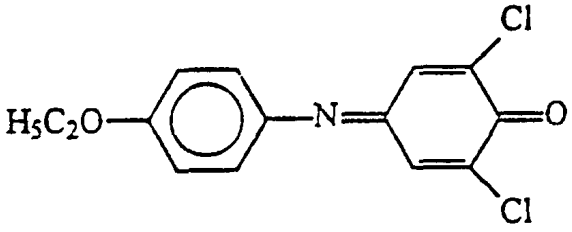
(Farbstoff Nr. 16)



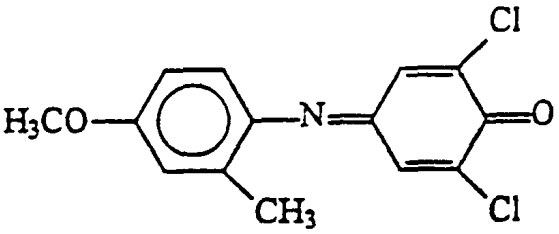
(Farbstoff Nr. 17)



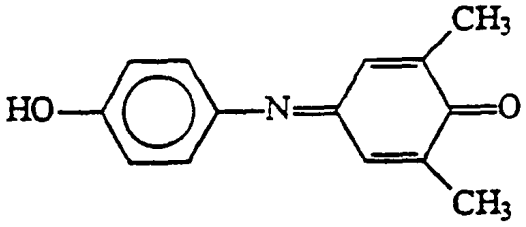
(Farbstoff Nr. 18)



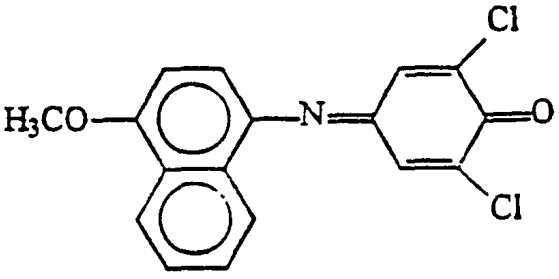
(Farbstoff Nr. 19)



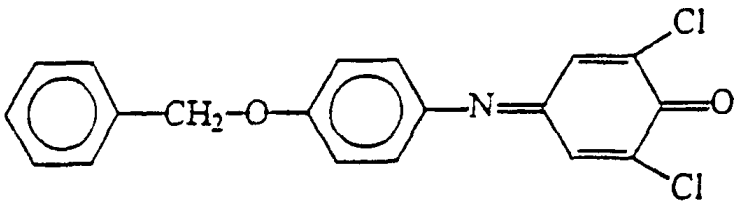
(Farbstoff Nr. 20)



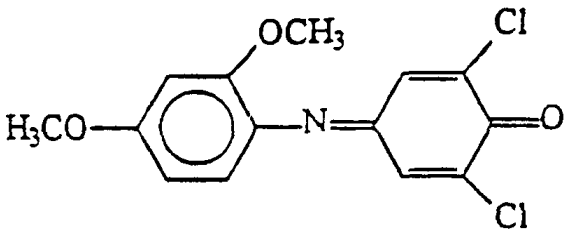
(Farbstoff Nr. 21)



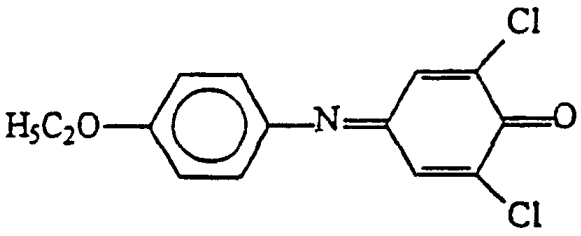
(Farbstoff Nr. 22)



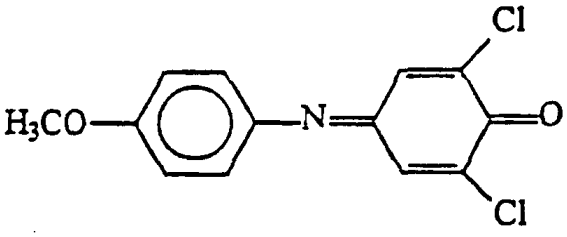
(Farbstoff Nr. 23)



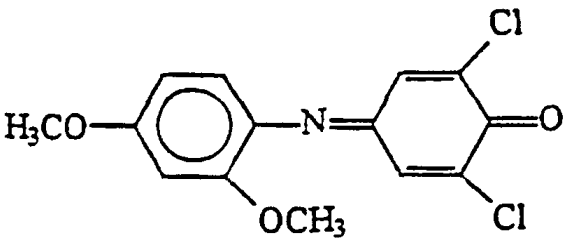
(Farbstoff Nr. 24)



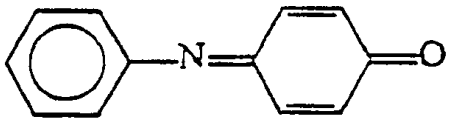
(Farbstoff Nr. 26)



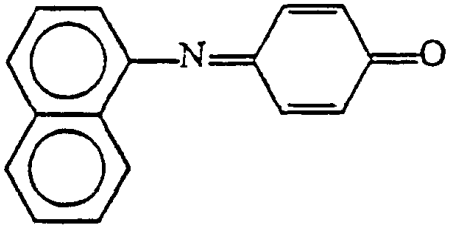
(Farbstoff Nr. 27)



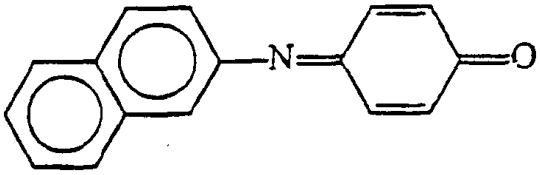
(Farbstoff Nr. 29)



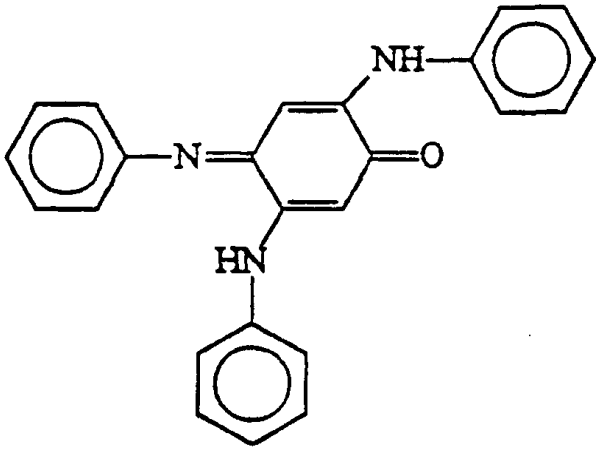
(Farbstoff Nr. 30)



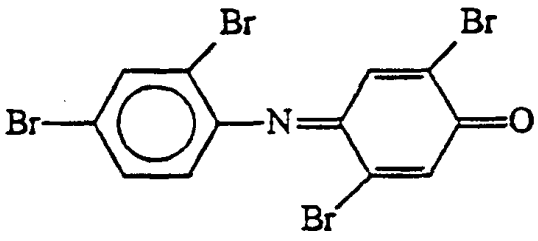
(Farbstoff Nr. 31)



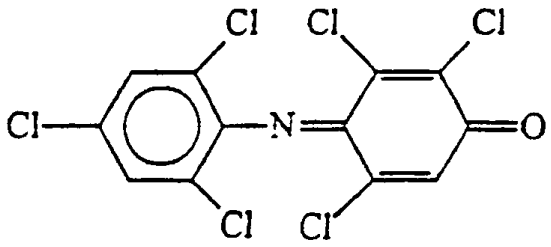
(Farbstoff Nr. 34)



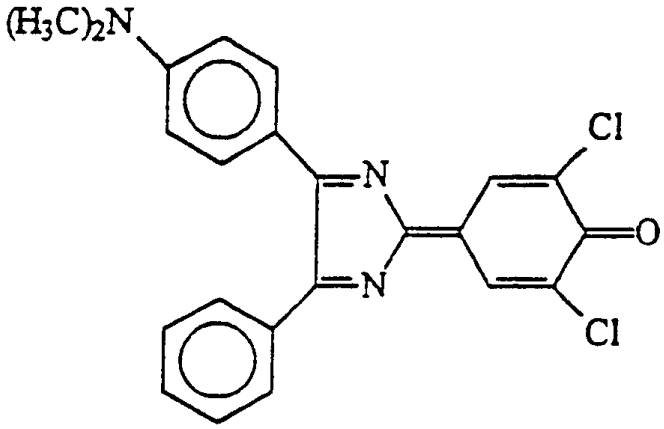
(Farbstoff Nr. 37)



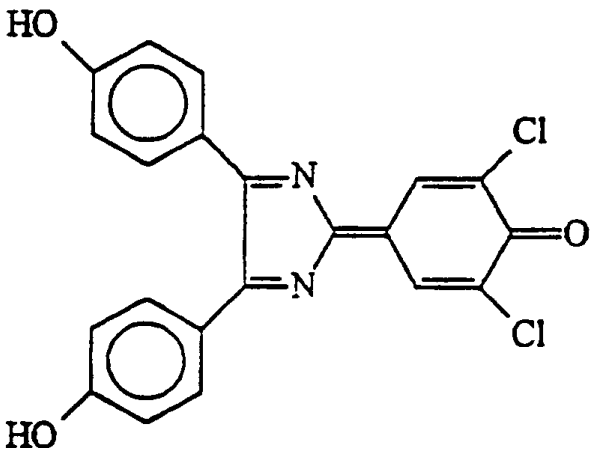
(Farbstoff Nr. 39)



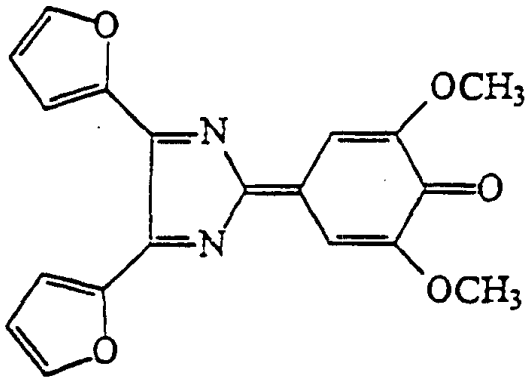
(Farbstoff Nr. 40)



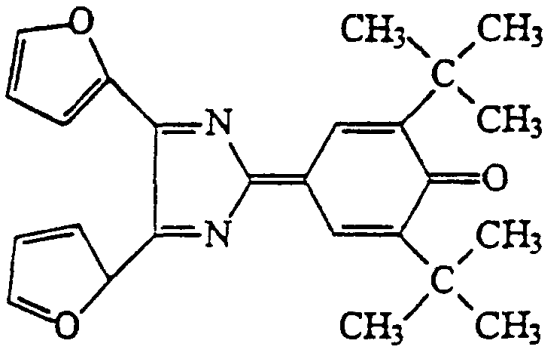
(Farbstoff Nr. 41)



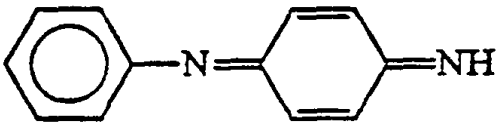
(Farbstoff Nr. 42)



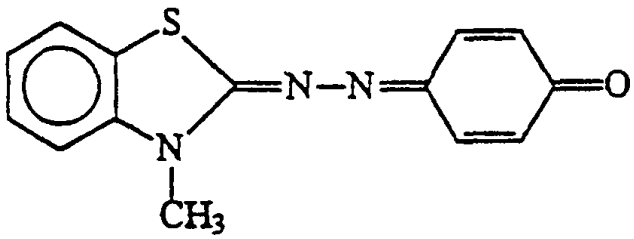
(Farbstoff Nr. 43)



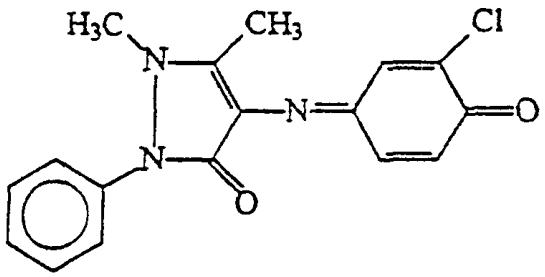
(Farbstoff Nr. 44)



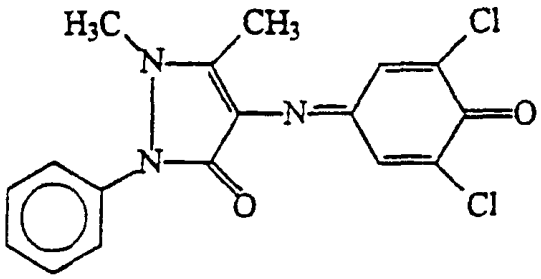
(Farbstoff Nr. 46)



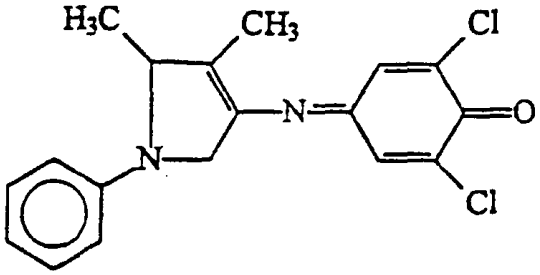
(Farbstoff Nr. 47)



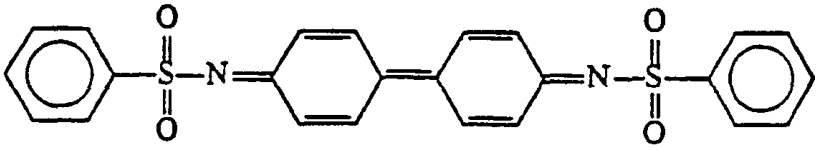
(Farbstoff Nr. 48)



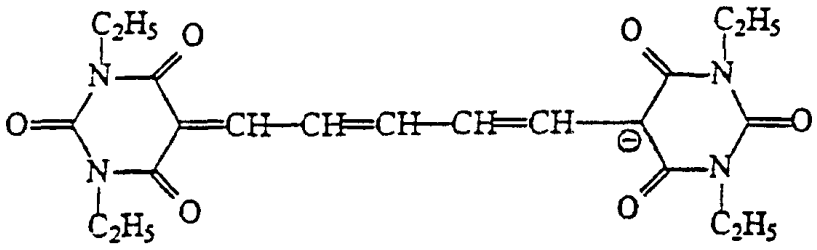
(Farbstoff Nr. 49)



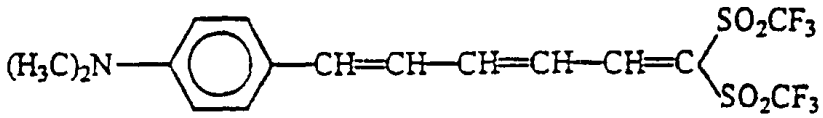
(Farbstoff Nr. 50)



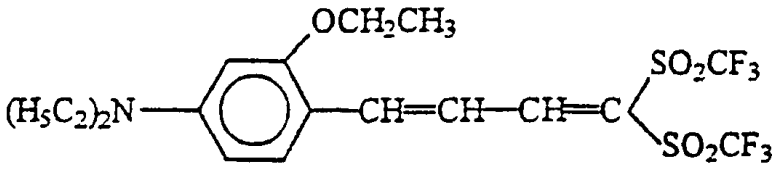
(Farbstoff Nr. 51)



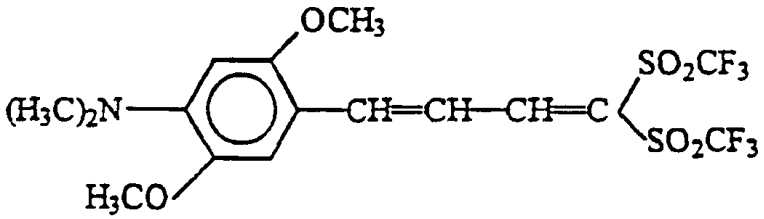
(Farbstoff Nr. 52)



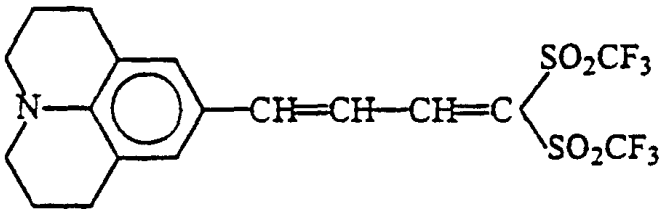
(Farbstoff Nr. 53)



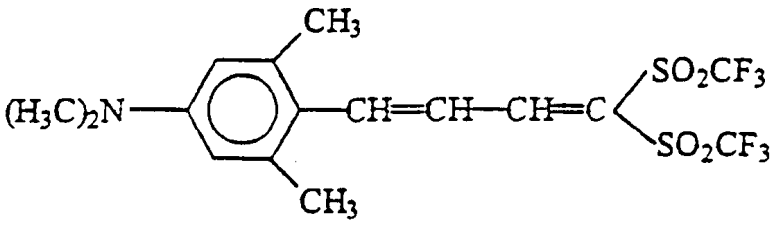
(Farbstoff Nr. 54)



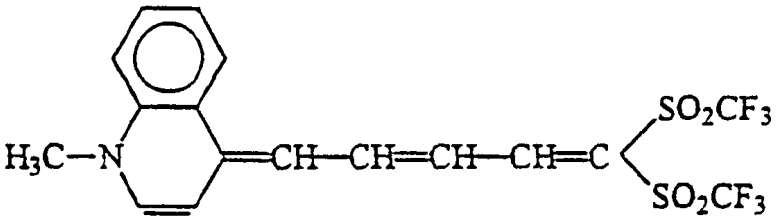
(Farbstoff Nr. 55)



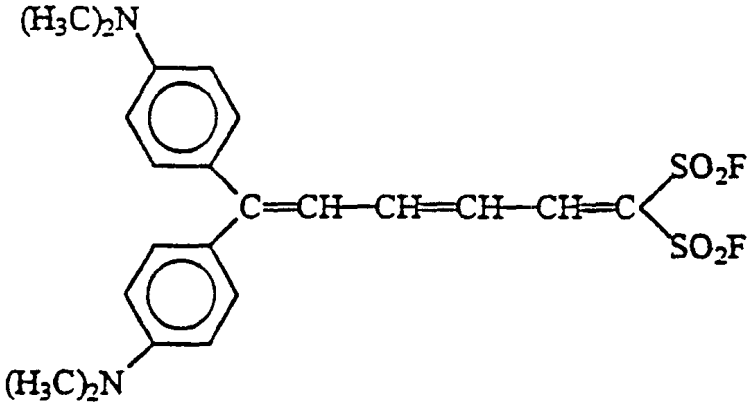
(Farbstoff Nr. 56)



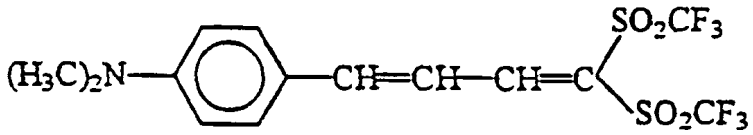
(Farbstoff Nr. 57)



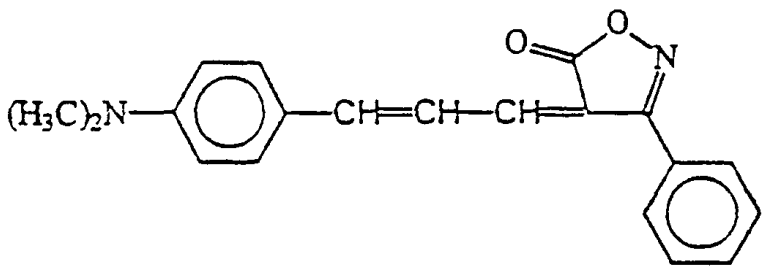
(Farbstoff Nr. 58)



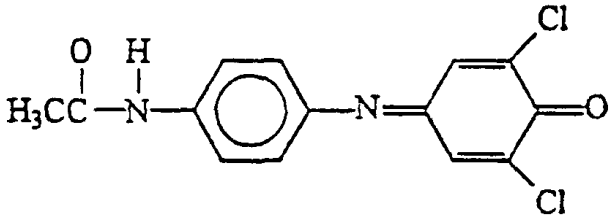
(Farbstoff Nr. 59)



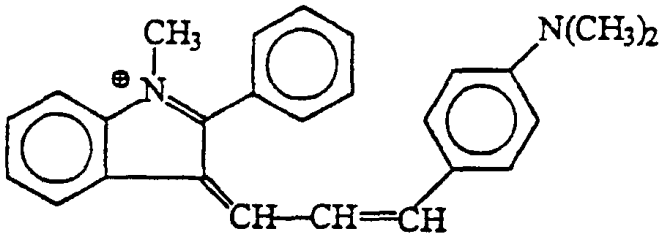
(Farbstoff Nr. 60)



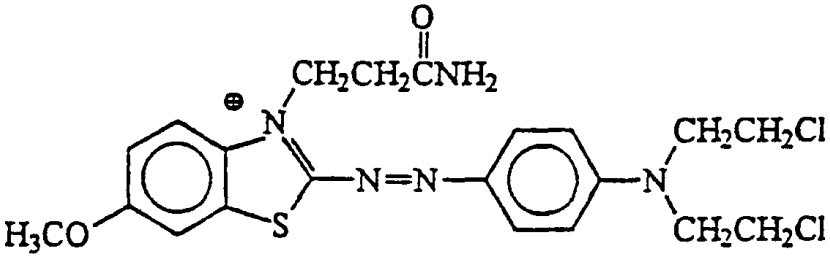
(Farbstoff Nr. 61)



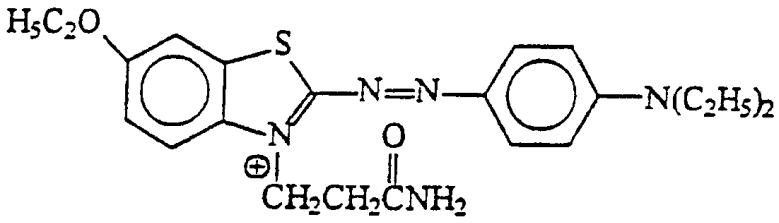
(Farbstoff Nr. 77)



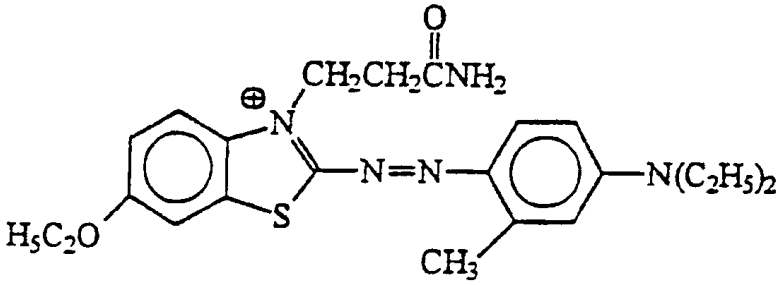
(Farbstoff Nr. 78)



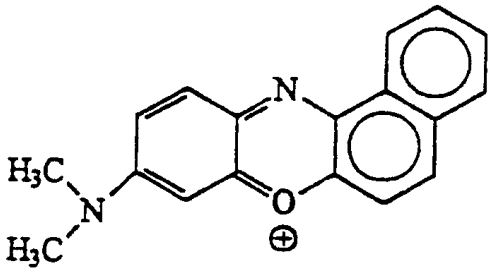
(Farbstoff Nr. 79)



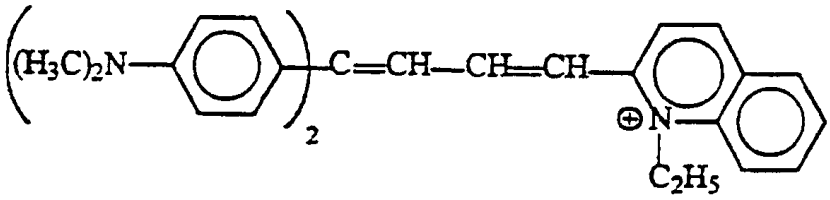
(Farbstoff Nr. 80)



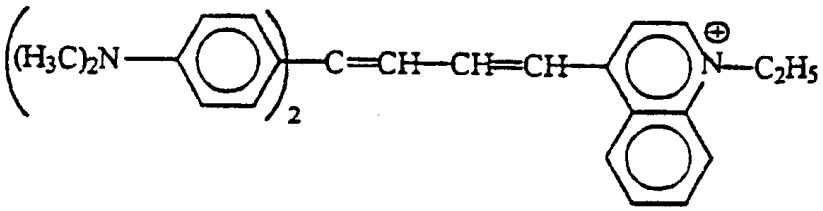
(Farbstoff Nr. 85)



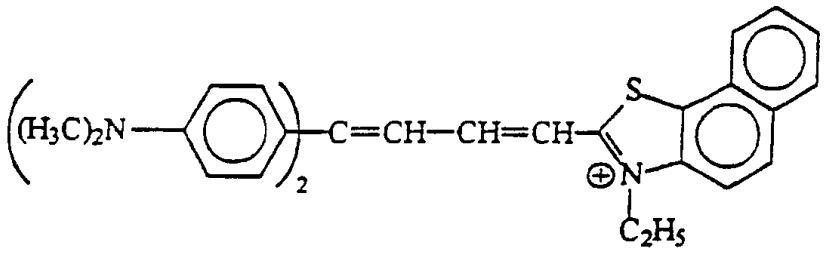
(Farbstoff Nr. 86)



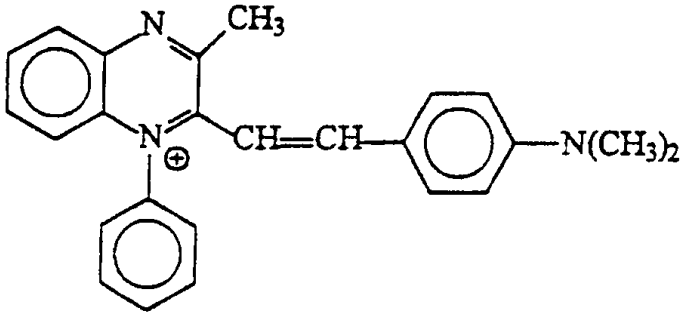
(Farbstoff Nr. 87)



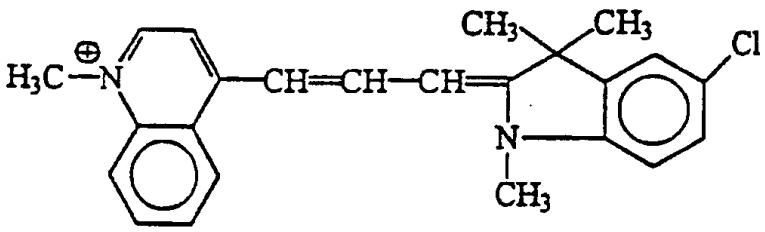
(Farbstoff Nr. 88)



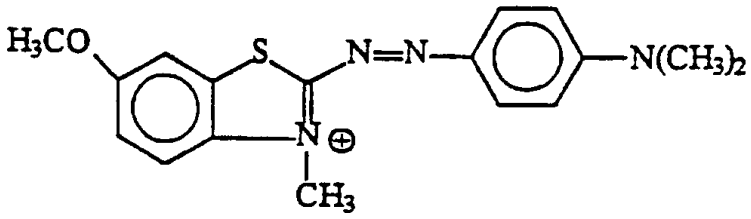
(Farbstoff Nr. 89)



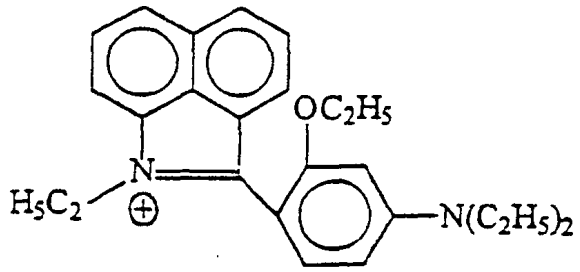
(Farbstoff Nr. 90)



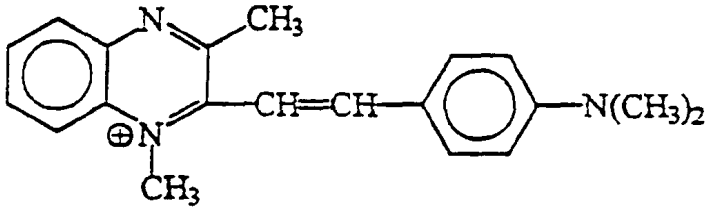
(Farbstoff Nr. 91)



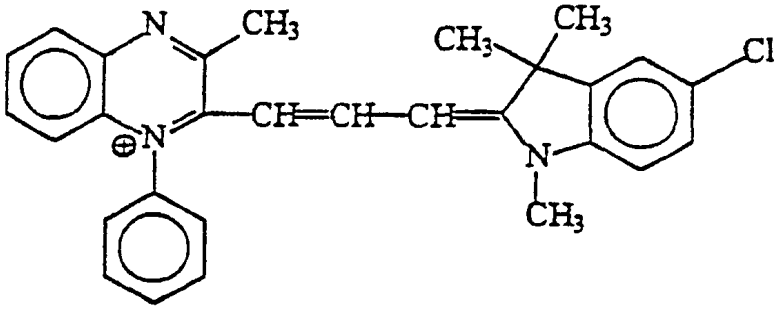
(Farbstoff Nr. 92)



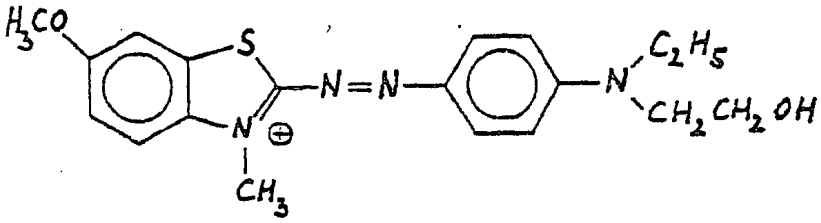
(Farbstoff Nr. 93)



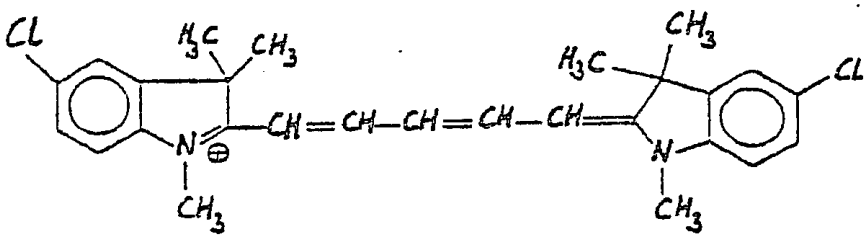
(Farbstoff Nr. 94)



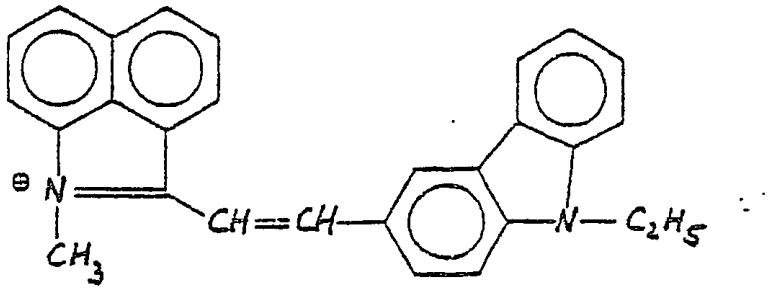
(Farbstoff Nr. 96)



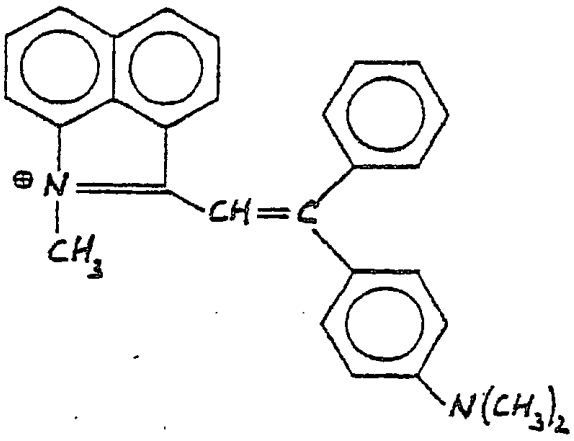
(Farbstoff Nr. 100)



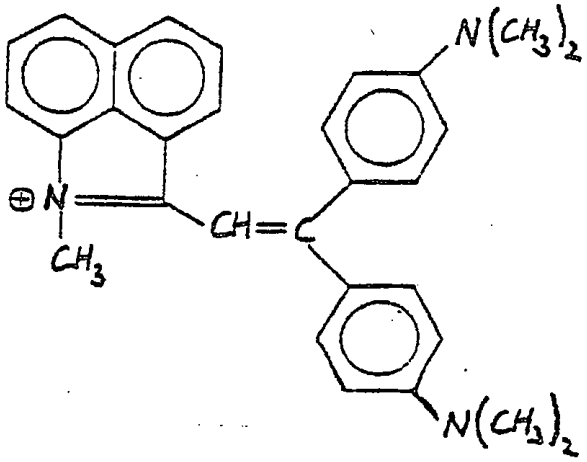
(Farbstoff Nr. 102)



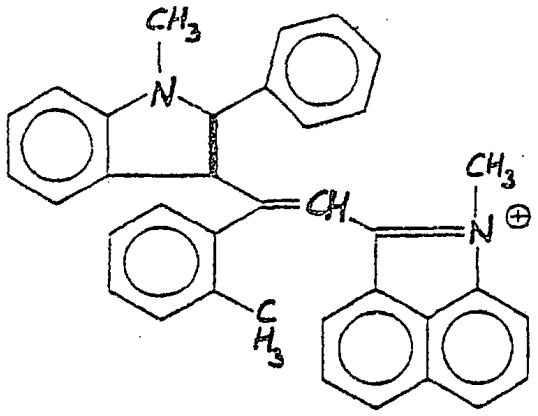
(Farbstoff Nr. 104)



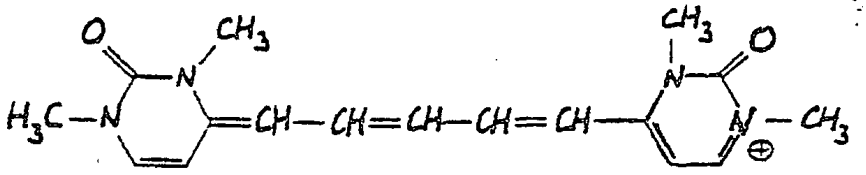
(Farbstoff Nr. 105)



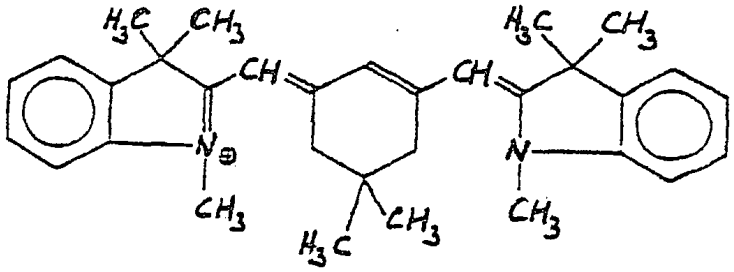
(Farbstoff Nr. 107)



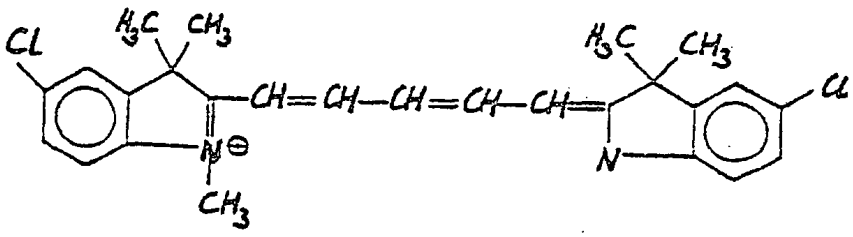
(Farbstoff Nr. 108)



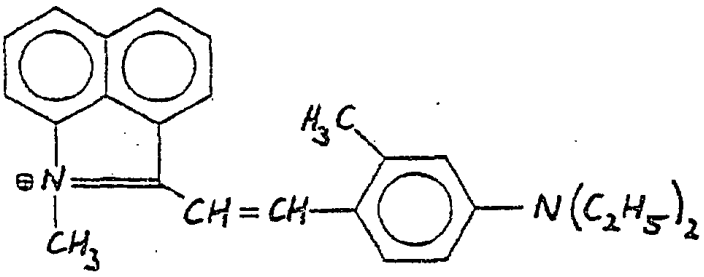
(Farbstoff Nr. 109)



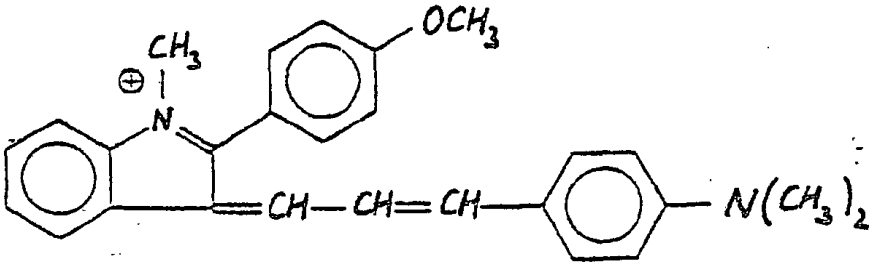
(Farbstoff Nr. 110)



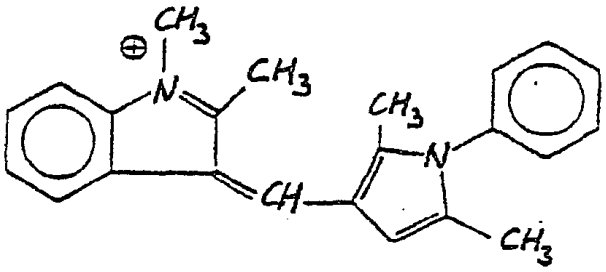
(Farbstoff Nr. 111)



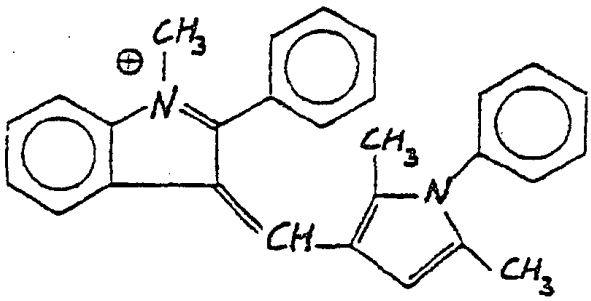
(Farbstoff Nr. 112)



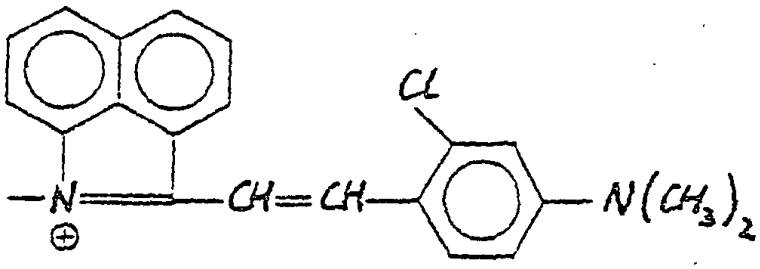
(Farbstoff Nr. 113)



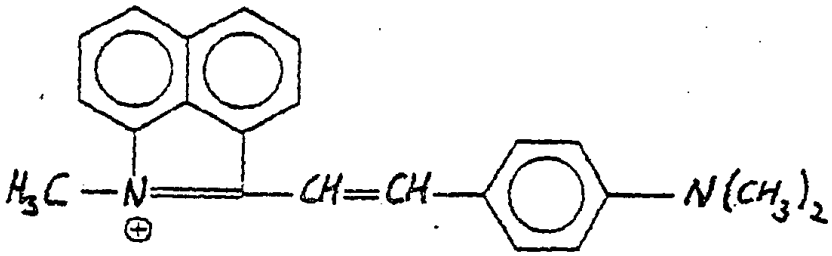
(Farbstoff Nr. 114)



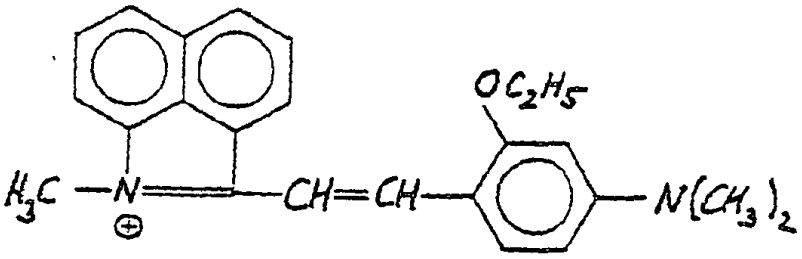
(Farbstoff Nr. 115)



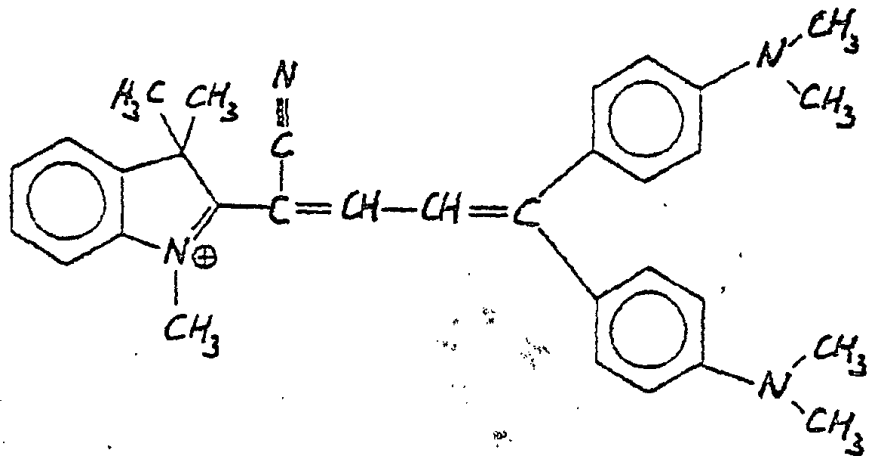
(Farbstoff Nr. 121)



(Farbstoff Nr. 122)



(Farbstoff Nr. 123)



Patentansprüche

1. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalystor, der einen Platinkomplex und ein ungesättigtes Organosiliciummaterial um-

fasst; und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe,
wobei der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors, der zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden, und
wobei das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung zeigt.

2. Dentalabdruckmaterial nach Anspruch 1, wobei das Abdruckmaterial dem Anwender als zwei getrennte Gemische bereitgestellt wird, wobei ein erstes Gemisch den Katalysator umfasst und ein zweites Gemisch die Vernetzungsverbindung umfasst.

3. Dentalabdruckmaterial nach Anspruch 1, wobei der Hydrosilylierungskatalystor einen Platinkomplex und ein komplexierendes Material in Form eines ungesättigten Organosiliciummaterials umfasst, ausgewählt aus:
ungesättigten Silanen mit der empirischen Formel:

$R_aR'_bSi_cX_z$

wobei
R keine aliphatische Unsättigung aufweist und aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
R' aus einwertigen, aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
X ein hydrolysierbarer Rest ist,
c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist,
b eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von a, b und z für ein lineares oder verzweigtes Silan gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von c ist und wobei c eine ganze Zahl mit einem Wert von 4 bis 18 ist und
die Summe von a, b und z für ein cyclisches Silan gleich dem Doppelten von c ist;
ungesättigten, linearen oder verzweigten Siloxanen der empirischen Formel:

$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)}$

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
f eine ganze Zahl mit einem Wert zwischen 2 und 10.000 ist,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von d und e gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von f ist; und
ungesättigten, cyclischen Siloxanen der empirischen Formel:

$R_dR'_eSi_fO_f$

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist,
f eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 18 ist und
die Summe von d und e gleich dem Doppelten von f ist.

4. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalystor, der einen Komplex aus Platin und einem komplexierenden Material in Form eines ungesättigten Organosiliciummaterials umfasst, ausgewählt aus:
ungesättigten Silanen mit der empirischen Formel:

$R_aR'_bSi_cX_z$

wobei
R keine aliphatische Unsättigung aufweist und aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
R' aus einwertigen, aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
X ein hydrolysierbarer Rest ist,
c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist,

b eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von a, b und z für ein lineares oder verzweigtes Silan gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von c ist und wobei c eine ganze Zahl mit einem Wert von 4 bis 18 ist und
die Summe von a, b und z für ein cyclisches Silan gleich dem Doppelten von c ist;
ungesättigten, linearen oder verzweigten Siloxanen der empirischen Formel:

$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)}$

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
f eine ganze Zahl mit einem Wert zwischen 2 und 10.000 ist,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von d und e gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von f ist; und ungesättigten, cyclischen Siloxanen der empirischen Formel:

$R_dR'_eSi_fO_f$

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist,
f eine ganze Zah mit einem Wert von 3 bis 18 ist und
die Summe von d und e gleich dem Doppelten von f ist, und
wobei der Katalysatorkomplex unter Verwendung eines Platinhalogenids erzeugt wird, ausgewählt aus $H_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $NaHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $NaP_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $KP_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $PtCl_2$, $NaP_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $H_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $NaHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, K_2PtBr_4, $((CH_2{=}CH_2)\ PtCl_2)_2$, $(PtCl_2\ C_3H_6)_2$ und dem Reaktionsprodukt von Chlorplatinsäure-hexahydrat und Octylalkohol; und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe,
wobei das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung zeigt,
wobei der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors, der zwischen etwa 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden, und
wobei der die Härtung anzeigende Farbstoff in einer Menge zwischen 0,0003 und 0,03 Gew.-% vorhanden ist.

5. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalystor, der einen Komplex aus Platin und einem komplexierenden Material in Form eines ungesättigten Organosiliciummaterials umfasst, ausgewählt aus:
ungesättigten Silanen mit der empirischen Formel:

$R_aR'_bSi_cX_z$

wobei
R keine aliphatische Unsättigung aufweist und aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
R' aus einwertigen, aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ausgewählt ist,
X ein hydrolysierbarer Rest ist,
c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist,
b eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und
die Summe von a, b und z für ein lineares oder verzweigtes Silan gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von c ist und wobei c eine ganze Zahl mit einem Wert von 4 bis 18 ist und
die Summe von a, b und z für ein cyclisches Silan gleich dem Doppelten von c ist;
ungesättigten, linearen oder verzweigten Siloxanen der empirischen Formel:

$R_dR'_eSi_fO_{(f-1)}$

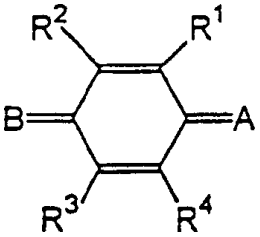
wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
f eine ganze Zahl mit einem Wert zwischen 2 und 10.000 ist,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist und

die Summe von d und e gleich der Summe von 2 und dem Doppelten von f ist; und
ungesättigten, cyclischen Siloxanen der empirischen Formel:

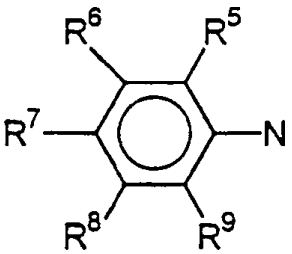
$R_dR'_eSi_fO_f$

wobei
die Reste R und R' wie vorstehend definiert sind,
e eine ganze Zahl mit einem Wert gleich oder größer als 2 ist,
f eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 18 ist und
die Summe von d und e gleich dem Doppelten von f ist, und
wobei der Katalysatorkomplex unter Verwendung eines Platinhalogenids erzeugt wird, ausgewählt aus $H_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $NaHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $Na_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $K_2PtCl_6 \cdot n\ H_2O$, $PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $PtCl_2$, $Na_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $H_2PtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $NaHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, $KHPtCl_4 \cdot n\ H_2O$, K_2PtBr_4, $((CH_2{=}CH_2) \cdot PtCl_2)_2$, $(PtCl_2\ C_3H_6)_2$ und dem Reaktionsprodukt von Chlorplatinsäure-hexahydrat und Octylalkohol, und
wobei der Katalysator ein Karstedt-Katalysator ist und verfügbares anorganisches Halogen von weniger als 0,1 Grammatomen Halogen je Grammatom Platin besitzt; und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von mindestens 10.000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$,
wobei das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten zeigt.

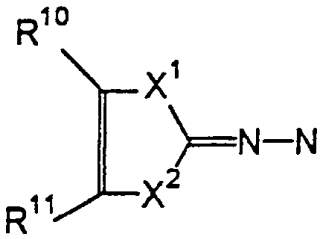
6. Dentalabdruckmaterial,umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Katalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalystor und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, ausgewählt aus:
neutralen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



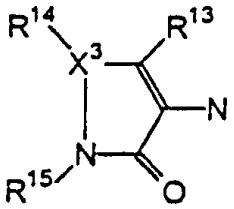
wobei:
jeder der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei die Reste R^1 und R^2 oder die Reste R^3 und R^4 zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können;
A für O, S oder NR^{22} steht, wobei R^{22} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist; und
B ein beliebiger Rest ist, der für eine ausgedehnte Konjugation sorgen kann, wodurch der Farbstoff dazu befähigt wird, sichtbare, nahe UV- oder nahe infrarote Strahlung zu absorbieren, einschließlich der Reste der Formel D, E, F, H oder J, wobei
D wiedergegeben wird durch die Formel:



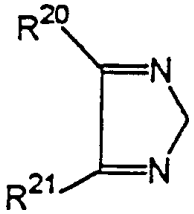
wobei:
jeder der Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^5, R^6, R^7, R^8 und R^9 zu einem Ring verbunden sein können;
E wiedergegeben wird durch die Formel:



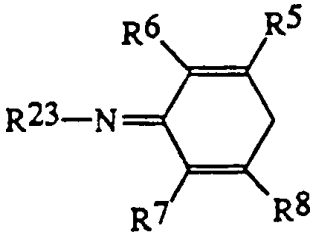
wobei:
X^1 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O steht;
X^2 für $C(R^{12})_2$, S, NR^{12} oder O steht und
jeder der Reste R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei die Reste R^{10} und R^{11} zu einem Ring verbunden sein können;
F wiedergegeben wird durch die Formel:



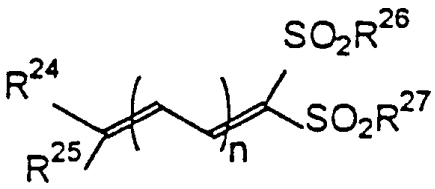
wobei:
X^3 für N oder CR^{16} steht und
jeder der Reste R^{13}, R^{14}, R^{15} und R^{16} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstofhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{13} R^{14} R^{15} und R^{16} zu einem Ring verbunden sein können;
H wiedergegeben wird durch die Formel:



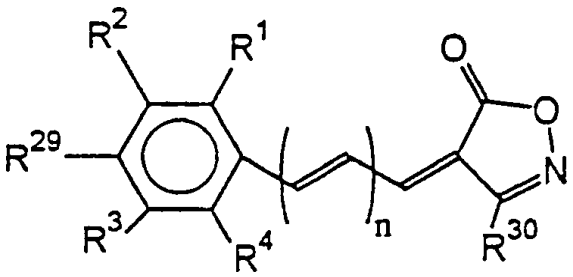
wobei:
jeder der Reste R^{20} und R^{21} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei die Reste R^{20} und R^{21} zu einem Ring verbunden sein können; und
J wiedergegeben wird durch die Formel:



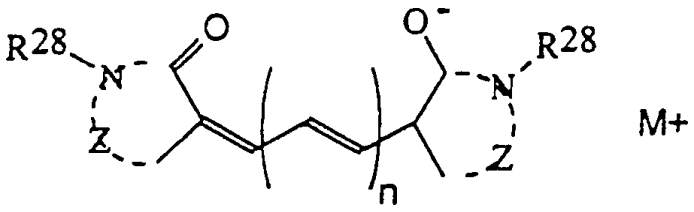
wobei:
jeder der Reste R^5, R^6, $R^{7 \text{ und } R8}$ unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei Reste R^5, R^6, R und R^8 zu einem Ring verbunden sein können und
R^{23} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
Sulfonylfarbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



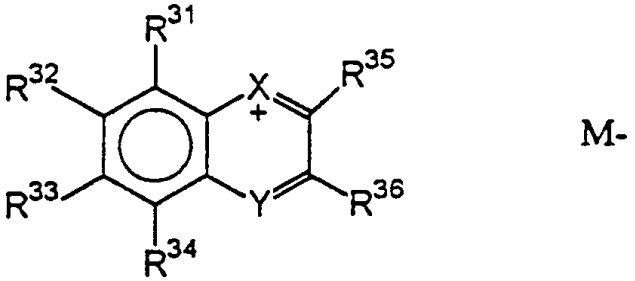
wobei:
jeder der Reste R^{24} und R^{25} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^{24} und R^{25} ein substituierter Aryl-, Aminoaryl- oder heterocyclischer Rest ist oder einen solchen enthält;
jeder der Reste R^{26} und R^{27} unabhängig ein $-(CF_2)_mF$-Rest ist, wobei m eine Zahl zwischen 0 und 20 ist, und
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist;
neutralen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



wobei:
jeder der Reste R^1, R^2, R^3, R^4 und R^{29} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4 oder R^{29} zu einem Ring verbunden sein können und
R^{30} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist;
anionischen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:

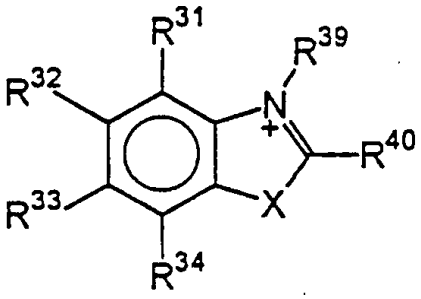


wobei:
Z die Nichtmetallatome darstellt, die zur Vervollständigung eines substituierten oder unsubstituierten, stickstoffhaltigen, heterocyclischen Rings notwendig sind;
jeder Rest R^{28} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist und wobei
M+ aus einem beliebigen, geeigneten Kation ausgewählt ist;
kationischen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



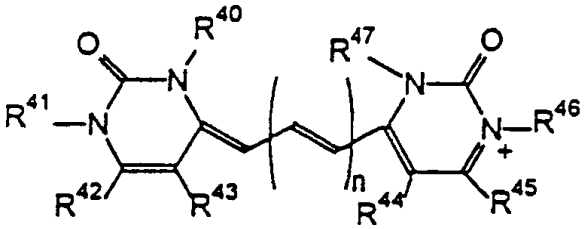
wobei:
jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} und R^{34} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33}

oder R^{34} zu einem Ring verbunden sein können;
die Reste R^{35} und R^{36} wie vorstehend R^{33} und R^{34} definiert sind;
X für O, S oder NR^{37} steht;
Y für N oder CR^{38} steht;
R^{37} und R^{38} wie vorstehend R^{33} definiert sind und wobei
M– ein beliebiges, geeignetes Anion ist;
kationischen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



M-

wobei:
jeder der Reste R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34} und R^{40} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{31}, R^{32}, R^{33} oder R^{34} zu einem Ring verbunden sein können;
R^{39} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
X für $C=R^{48}$, $C(R^{38})_2$, O, S oder NR^{37} steht, wobei R^{37} wie vorstehend R^{39} definiert ist, R^{38} wie vorstehend R^{40} definiert ist,
R^{48} eine Oxogruppe, ein zweiwertiger, kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein zweiwertiger, heterocyclischer Rest ist und wobei die Reste R^{48} und R^{34} zu einem ungesättigten Ring verbunden sein können und R^{37} und R^{34} zu einem Ring verbunden sein können und wobei
M– ein beliebiges, geeignetes Anion ist; und
kationischen Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formel:



M-

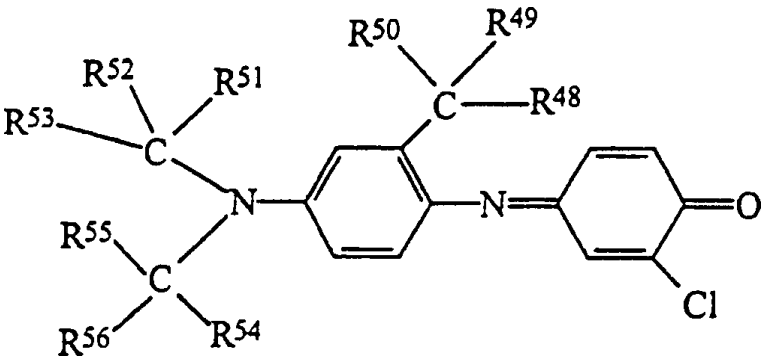
wobei:
jeder der Reste R^{42} bis R^{47} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist;
jeder der Reste R^{40}, R^{41}, R^{46} und R^{47} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein kohlenwasserstoffhaltiger Rest oder ein heterocyclischer Rest ist und wobei beliebige zwei benachbarte Reste R^{41} bis R^{43} zu einem Ring verbunden sein können und wobei die Reste R^{44} und R^{45} zu einem Ring verbunden sein können;
n eine ganze Zahl kleiner als 5 ist und wobei
M– ein beliebiges, geeignetes Anion ist und wobei
das Dentalabdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten zeigt.

7. Verfahren zum Überwachen des Härtens eines Dentalabdruckmaterials, umfassend die Schritte:
Plazieren eines Abdruckmaterials, umfassend ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen umfasst, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können, eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält, einen Hydrosilylierungskatalystor, der einen Platinkomplex und ein ungesättigtes Organosiliciummaterial umfasst, und einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, auf den Zähnen eines Patienten und
visuelles Beobachten des Abdruckmaterials,
wobei das Abdruckmaterial, bevor die Härtungsreaktion durchgeführt wird, eine erste Farbe aufweist und, nachdem die Härtungsreaktion bis zu einem Indikatorpunkt durchgeführt wurde, eine zweite Farbe aufweist und wobei sich die erste und die zweite Farbe um mindestens 5 ΔE*-Einheiten unterscheiden.

8. Dentalabdruckmaterial, umfassend:

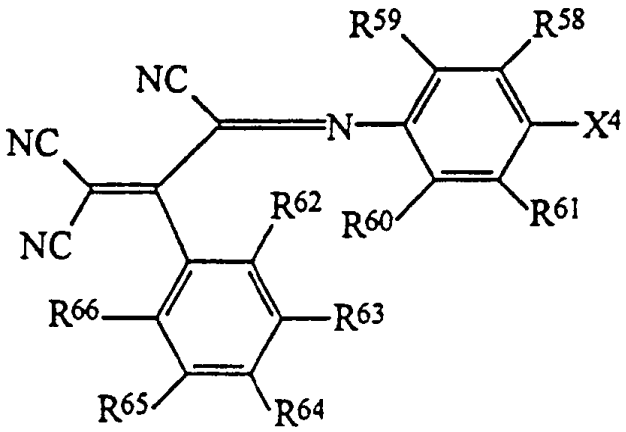
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Katalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Hydrosilylierungskatalystor;
zwischen 20 und 90 Gew.-% Füllstoff;
eine grenzflächenaktive Substanz und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe, ausgewählt aus Indoanilinfarbstoffen, Indophenolfarbstoffen, Chinonmonoiminfarbstoffen, Chinondiiminfarbstoffen, Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen, Cyclohexadienonfarbstoffen, Iminocyclohexadienonfarbstoffen, Imidazolylidincyclohexadienonfarbstoffen, Dihydronaphthalinonfarbstoffen, Iminodihydronaphthalinonfarbstoffen, Imidazolylidindihydronaphthalinonfarbstoffen, Cyclohexadieniminfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(trifluormethylsulfonyl)hexatrienylfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(trifluormethylsulfonyl)butadienylfarbstoffen, arylsubstituierten Bis(fluorsulfonyl)hexatrienylfarbstoffen, aryl- substituierten Bis(fluorsulfonyl)butadienylfarbstoffen, Oxazolonfaxbstoffen, kationischen Farbstoffen, anionischen Farbstoffen und amphoteren Farbstoffen,
wobei das Abdruckmaterial beim Härten eine Farbänderung von mindestens 10 ΔE*-Einheiten zeigt.

9. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Katalysator, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe,
wobei der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors, der zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden,
wobei der Farbstoff wiedergegeben wird durch die Formel



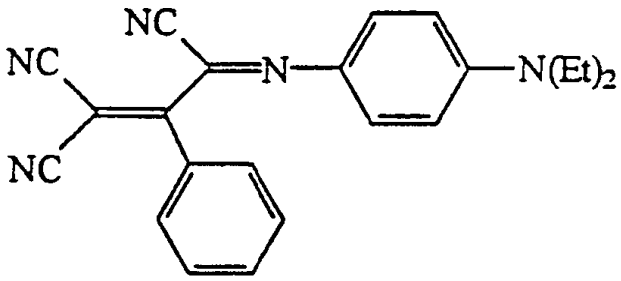
in der
jeder der Reste R^{48}, R^{49} und R^{50} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Halogenatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstofrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, ausgewählt ist,
jeder der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, ausgewählt ist, und gegebenenfalls beliebige zwei der Reste R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} und R^{56} gemeinsam einen alicyclischen oder aromatischen Ring bilden können.

10. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Katalysator, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann, und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe,
wobei der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors, der zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden,
wobei der Farbstoff wiedergegeben wird durch die Formel

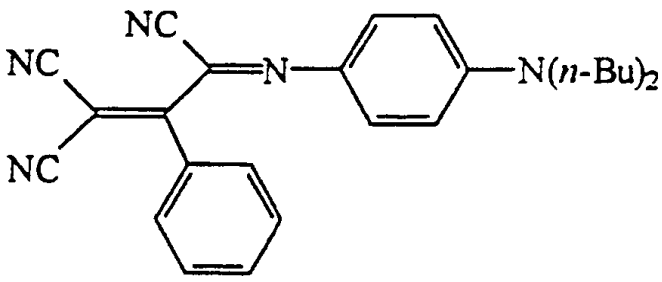


in der
X^4 für N-$R^{67}R^{68}$, O-R^{69}, S-R^{70} oder $CR^{71}R^{72}R^{73}$ steht und wobei
jeder der Reste R^{58}, R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65} und R^{66} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest ausgewählt ist, und wobei jeder der Reste R^{67}, R^{68}, R^{69}, R^{70}, R^{71}, R^{72} und R^{73} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist, und einem acyclischen, alicyclischen oder aromatischen, heterocyclischen Rest ausgewählt ist.

11. Dentalabdruckmaterial, umfassend:
ein härtbares Siliconpolymer, das mindestens zwei funktionelle Gruppen enthält, die mit einer SiH-Gruppe in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalystors reagieren können;
eine Vernetzungsverbindung, die mindestens zwei SiH-Gruppen enthält;
einen Katalysator, der eine Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann, und
einen oder mehrere die Härtung anzeigende Farbstoffe,
wobei der Farbstoff bei 25°C innerhalb von etwa 10 Minuten eine Farbänderung zeigt, wenn 500 µg des Farbstoffs, 500 µl Dichlormethan, 100 µl Pentamethyldisiloxan und 10 µl einer Lösung des Hydrosilylierungskatalystors, der zwischen 2 und 3 Gew.-% Platin enthält, zusammengemischt werden,
wobei der Farbstoff ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel



und



Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

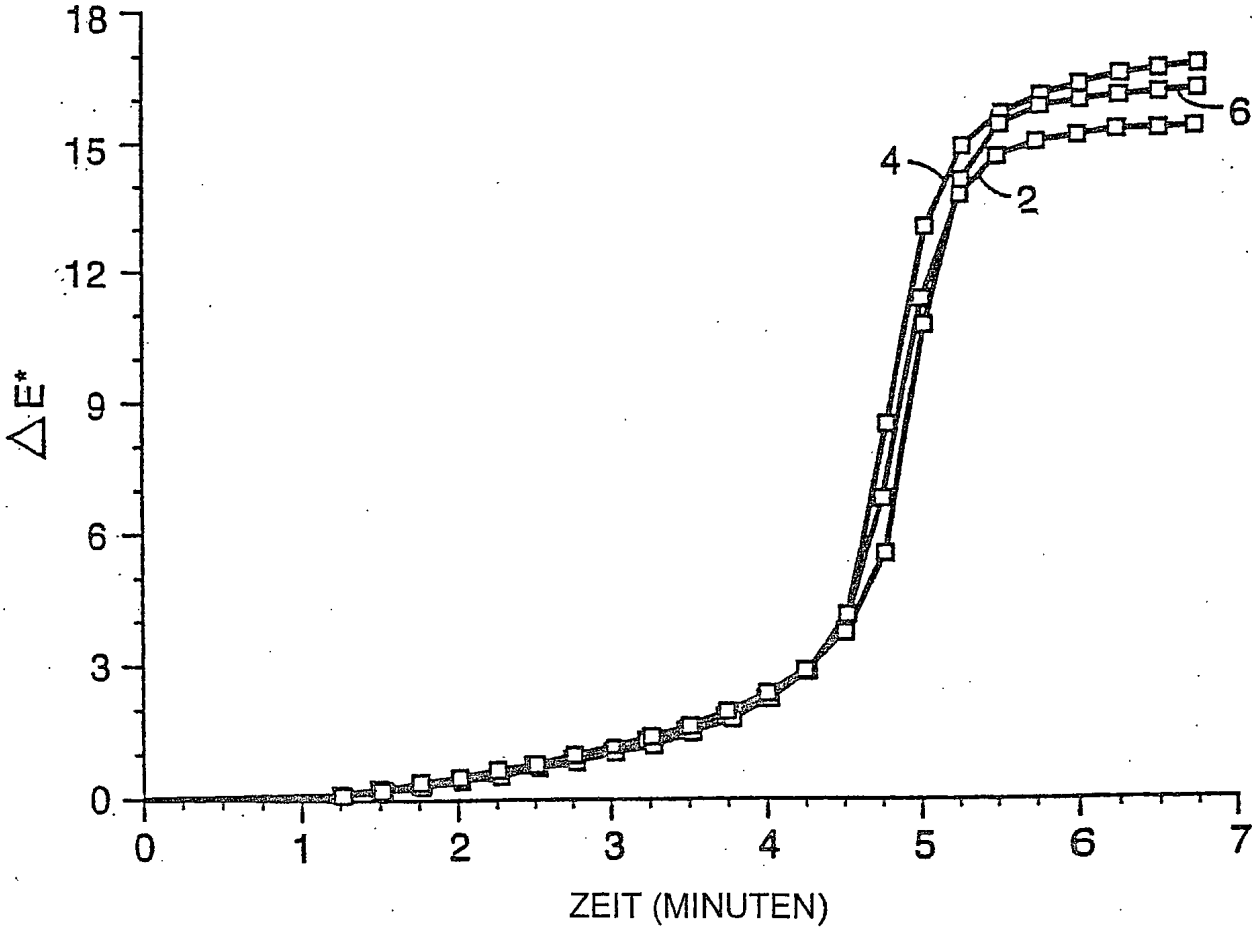


Fig. 1