

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/127182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/00 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/000360

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2009 (19.03.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 019 017.9
15. April 2008 (15.04.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MANKIEWICZ GEBR. & CO GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Georg-Wilhelm-Strasse 189, 21107 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JOHN, Günther** [DE/DE]; Lehmkoppel 6, 21493 Schwarzenbek (DE). **BEHRENS BRAMMERTZ, Stefanie** [DE/DE]; Fonhofweg 5, 22307 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: **PAUTSCH, Andrea**; Georg-Wilhelm-Strasse 305, 21107 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2009/127182 A1

(54) Title: CURABLE COMPOUNDS COMPRISING COLOR INDICATORS FOR DISPLAYING THE CURING PROGRESS

(54) Bezeichnung: HÄRTBARE MASSEN ENTHALTEND FARBINDIKATOREN ZUR ANZEIGE DES AUSHÄRTUNGSFORTSCHRITTS

(57) Abstract: The invention relates to curable compounds, which can be produced from polyol components having one or more polyols and isocyanate components having one or more isocyanates, wherein the compounds comprise at least one indicator having at least one quinoid group, which displays the degree of curing by way of a color change. The invention further relates to a method for displaying the curing progress in said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft härtbare Massen, welche aus Polyolkomponenten mit ein oder mehreren Polyolen und Isocyanatkomponenten mit ein oder mehreren Isocyanaten herstellbar sind, wobei die Massen mindestens einen Indikator mit zumindest einer chinoiden Gruppe umfassen, welcher durch einen Farbumschlag den Grad der Aushärtung anzeigt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Anzeigen des Aushärtungsfortschritts in diesen Massen.

Härtbare Massen enthaltend Farbindikatoren zur Anzeige des Aushärtungsfortschritts

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel und Verfahren zur Anzeige des Aushärtungsfortschritts in härtbaren Massen, insbesondere in zweikomponentigen Polyurethansystemen, sowie die Verwendung von Farbstoffen mit chinoiden Gruppen als Farbindikatoren in unter Verwendung von Isocyanaten herstellbaren Massen.

Als Polyurethane (PUR), werden Polymere bezeichnet, welche durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten erhalten werden. Übliche Polyurethane werden aus Polyester- und Polyetherdiolen und Diisocyanaten wie beispielsweise Toluoldiisocyanat (TDI), 4,4'-Methylen-di-phenylisocyanat (MDI) oder Hexamethylendiisocyanat (HMDI) hergestellt. Der Einsatz von Diolen und Isocyanaten in äquimolaren Verhältnissen führt zu linearen Polyurethanen. Verzweigte und vernetzte Produkte fallen bei Mitverwendung von höherfunktionellen Edukten bei der Polyurethan-Synthese oder auch bei Isocyanat-Überschuß an, wobei Isocyanat-Gruppen mit Urethan- oder Harnstoff-Gruppen reagieren. Als Katalysatoren für die Polyaddition werden bestimmte Amine sowie organische Zinn- und Zirkoniumverbindungen eingesetzt. Üblicherweise werden Polyurethane als Prepolymere mit terminalen Isocyanat-Gruppen hergestellt, welche bei der Anwendung z.B. als Dichtungsmassen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung unter Kettenverlängerung und gegebenenfalls Vernetzung aushärten. Derartige Prepolymere können auch mit Diaminen kettenverlängert werden, wobei Polyurethane entstehen, welche Harnstoff-Gruppen enthalten.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Polyurethanschäume entstehen, wenn die Polyaddition in Anwesenheit von Wasser oder Carbonsäuren durchgeführt wird. Diese reagieren mit den Isocyanaten unter Abspaltung von Kohlendioxid, welches auftreibend und schaumbildend wirkt. Als Polyurethanharze werden Harze auf der Basis von Polyurethanen bezeichnet. Hergestellt werden sie beispielsweise durch die Umsetzung von Mono- und Diglyceriden mit Diisocyanaten wie z.B. Toluoldiisocyanaten (TDI). Zu den Polyurethan-Harzen werden auch Polyurethan-Prepolymere mit endständigen freien oder blockierten Isocyanat-Gruppen gerechnet, welche bei Feuchtigkeitseinwirkung aushärten.

Je nach Wahl und stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsstoffe gelangt man zu Polyurethanen mit sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Sie können beispielsweise als Bestandteile von Klebstoffen und Lacken vor allem in Form von Polyurethanharzen, als Polyether- oder Polyesterurethankautschuk, als duroplastische Gießharze und als Schaumkunststoffe eingesetzt werden.

Unter dem Begriff Polyurethansystem werden im Folgenden alle Polymere verstanden, welche kettenverlängernde oder vernetzende Urethangruppen aus der Umsetzung von Isocyanaten mit Polyolen enthalten.

Üblicherweise werden als Beschichtungs-, Isolier- und Dichtmassen Zweikomponenten-Polyurethansysteme eingesetzt. In diesen Systemen enthält die eine Komponente die Polyole und die andere auch als Härter bezeichnete Komponente die Isocyanate. Die beiden Komponenten werden

vor einer Anwendung mit einander vermischt und anschließend ausgehärtet. Voraussetzung für eine gleichmäßige Aushärtung ist die homogene Durchmischung der Komponenten. Darüber hinaus müssen insbesondere Polyurethansysteme, welche weiter bearbeitet werden, vor der weiteren Verarbeitung vollständig ausgehärtet sein. Bei den üblicherweise eingesetzten Zweikomponenten-Polyurethansystemen ist sowohl die Homogenität der Mischung aus den Komponenten als auch der Zeitpunkt der vollständigen Aushärtung der entstehenden Masse nur schwer zu bestimmen.

Bekannt ist der Einsatz von jeweils unterschiedlichen Farbstoffen oder Pigmenten in den beiden Komponenten eines Polyurethansystems, welche sich während des Mischvorgangs zu einem neuen Farbton mischen. Hierbei wird jedoch ausschließlich die Homogenität der Mischung angezeigt.

Zur Bestimmung des Aushärtungsfortschritts ist der Einsatz von pH-Indikatoren bekannt. So beschreibt DE 101 15 004 A1 ein feuchtigkeitsaushärtendes Polyurethansystem, das vor der Feuchtigkeitsaushärtung einen Überschuß an Isocyanat-Gruppen aufweist und aus Verbindungen mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und einer Aminverbindung hergestellt ist. Dieses Polyurethansystem enthält einen pH-Indikator, welcher die Aushärtung des Systems bzw. die Erhöhung des pH-Wertes durch die Zunahme an freien Amingruppen während der Aushärtung durch Farbumschlag anzeigt.

Für Polyurethansysteme, welche während des Aushärtens keine signifikante pH-Wertänderung zeigen, ist der Einsatz eines pH-Indikators jedoch nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Mittel und Verfahren zur Verfügung zu stellen, welche die Anzeige des Aushärtungsfortschritts in härtbaren Massen verbessern, insbesondere in Massen, welche aus zweikomponentigen Polyurethansystemen herstellbar sind.

Die Aufgabe wird durch eine härtbare Masse und ein Verfahren zur optischen Anzeige des Aushärtungsgrades gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche und der Beschreibung.

Es wurde überraschend gefunden, dass bei der Herstellung und Aushärtung von Massen aus zweikomponentigen Polyurethansystemen der Fortschritt des Aushärtungsprozesses durch eine Farbänderung von Stoffen mit zumindest einer chinoiden Gruppe angezeigt wird. Das erfindungsgemäße zweikomponentige Polyurethansystem umfasst dabei mindestens eine Komponente, welche ein oder mehrere Polyole enthält, und mindestens eine weitere Komponente, welche ein oder mehrere Isocyanate enthält.

Als Farbindikatoren werden Substanzen, welche ein oder mehrere chinoide Gruppen enthalten, insbesondere Farbstoffe oder Pigmente eingesetzt. Unter dem Begriff chinoide Gruppen werden im Sinn der vorliegenden Erfindung Kohlenstoffringe insbesondere 6-gliedrige Ringsysteme verstanden, welche konjugierte Doppelbindungen aber keine Aromatizität aufweisen.

Chinoide Gruppen bzw. Systeme entstehen üblicherweise durch Desaromatisierung benzoider Systeme. Besonders bevorzugt werden Anthrachinon-Farbstoffe und Anthrachinon-Pigmente eingesetzt wie beispielsweise Solvent Blue 104, Solvent Green 3, Solvent Violet 59, Solvent Green 28, Solvent Violet 13, Solvent Red 195, Solvent Orange 60, Solvent Red 179, Disperse Violet 26 und Dispers Yellow 64.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Masse, besonders bevorzugt der Polyolkomponente, zumindest ein Anthrachinon-Farbstoff oder Anthrachinon-Pigment in einer Konzentration von 0,1 bis 500 ppm bezogen auf die Masse der Polyolkomponente zugesetzt. Die zugesetzte Menge ist abhängig vom Farbstoff oder Pigment selbst und der Zusammensetzung der Masse bzw. der Polyolkomponente. Bei Konzentrationen unter 0,1 ppm reicht die Farbtintensität im allgemeinen jedoch nicht mehr aus, um einen Farbumschlag noch zu erkennen. Konzentrationen über 500 ppm hingegen sind zum eindeutigen Erkennen des Farbumschlags nicht notwendig.

Darüber hinaus können die Polyolkomponente ebenso wie die Isocyanatkomponente weitere dem Fachmann geläufige Stoffe aufweisen, wie sie üblicherweise zur Einstellung bestimmter Eigenschaften in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden. Es können beispielsweise Füllstoffe, Katalysatoren, Weichmacher und andere Zuschlagstoffe wie Flammenschutzmittel, Molekularsiebe und Stabilisatoren den Komponenten zugesetzt werden.

Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, der Isocyanatkomponente zusätzlich Farbstoffe und/oder

Pigmente zuzusetzen, um die Homogenität der Mischung der Polyol- und Isocyanatkomponente anzuzeigen. Geeignete Farbstoffe und Pigmente sind beispielsweise Solvent Blue 104 und Violet 13.

Die Homogenität der erfindungsgemäßen Mischung zeigt sich dadurch, dass keine Farbschlieren mehr sichtbar sind und ein gleichmäßiger Farbton erreicht ist. Der Farbumschlag bzw. die Farbänderung, welche den Fortschritt der Aushärtung anzeigt, setzt nach dem Zusammengeben der Polyol- und Isocyanatkomponente während des Mischens ein, wobei sich der neue Farbton mit zunehmender Aushärtung der Masse intensiviert. Der Grad der Farbänderung ist dabei abhängig von der Konzentration des Farbindikators und der Zusammensetzung der Masse insgesamt.

Die Polyolkomponente der erfindungsgemäßen Masse umfasst ein oder mehrere Polyole. Bevorzugte Polyole sind Polypropylenglykole (PPG), Polyethylenglykole (PEG), Rizinusöl, rizinusölbasierende Polyole und andere auf pflanzlichen und tierischen Ölen basierende Polyole, Polyole auf der Basis von Polyestern, Polycaprolactonen, Polytetrahydrofuranen und hydroxyfunktionellen Polyacrylaten sowie deren Gemische. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Monoglyceride fester Öle.

Die Isocyanatkomponente der erfindungsgemäßen Masse umfasst ein oder mehrere Isocyanate. Bevorzugte Isocyanate sind Diisocyanato-methyl-benzol (Toluylen-diisocyanat (TDI)), dessen Isomere und deren Gemische, Diisocyanato-diphenylmethan (Diphenylmethandiisocyanat (MDI)), dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische, 1,6-Diisocyanato-hexan (Hexamethylen-diisocyanat (HDI)),

3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat (IPDI)), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (H₁₂MDI), dessen Isomere und deren Gemische, 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol (m-Xylylen-diisocyanat (XDI)), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,2,4)-trimethylhexan (TMDI), dessen Isomere und deren Gemische sowie Mischungen aus mehreren der genannten Diisocyanate. Weitere bevorzugte Isocyanate sind Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Addukt von Diisocyanato-methyl-benzol (TDI) mit Trimethylolpropan (TMP), das unter dem Handelsnamen DESMODUR L bei der Firma Bayer AG erhältlich ist, Oligomere von Diisocyanaten wie z.B. Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione sowie Prepolymere, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind. Besonders bevorzugt sind Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische, Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Addukt von Diisocyanato-methyl-benzol (TDI) mit Trimethylolpropan (TMP), Oligomere von Diisocyanaten wie z.B. Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione sowie Prepolymere, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind, wobei Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische ganz besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Massen können beispielsweise als Beschichtungs-, Isolier- und Dichtmassen eingesetzt werden.

Zur Verwendung als Farbindikator für den Aushärtungsgrad von Massen, welche unter Verwendung von Isocyanaten herstellbar sind, sind erfindungsgemäß Farbstoffe oder Pigmente geeignet, welche bei Anwesenheit von Isocyanatgruppen einen Farbumschlag aufweisen. Bevorzugte Farbstoffe und Pigmente weisen zumindest eine chinoide Gruppe auf. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung von Anthrachinon-Farbstoffen und Anthrachinon-Pigmenten wie beispielsweise Solvent Blue 104, Solvent Green 3, Solvent Violet 59, Solvent Green 28, Solvent Violet 13, Solvent Red 195, Solvent Orange 60, Solvent Red 179, Disperse Violet 26 und Dispers Yellow 64.

In einem weiteren Aspekt wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch ein Verfahren zur optischen Anzeige des Aushärtungsfortschritts einer unter Verwendung zumindest einer Polyolkomponente und zumindest einer Isocyanatkomponente herstellbaren Masse, insbesondere eines Zwei-Komponenten-Polyurethansystems, gelöst, wobei

- (a) der Polyolkomponente ein oder mehrere Farbindikatoren, welche bei Anwesenheit von Isocyanatgruppen einen Farbumschlag aufweisen, zugesetzt werden und gegebenenfalls der Isocyanatkomponente weitere Farbstoffe und/oder Pigmente zugesetzt werden,
- (b) die Polyol- und die Isocyanatkomponenten miteinander zu einer Masse vermischt werden bis eine gleichmäßige Färbung der Masse erreicht ist und

(c) die Masse ausgehärtet wird, wobei der Farbumschlag die vollständige Aushärtung anzeigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Farbindikatoren Farbstoffe und Pigmente mit zumindest einer chinoiden Gruppe eingesetzt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Anthrachinon-Farbstoffe und Anthrachinon-Pigmente wie beispielsweise Solvent Blue 104, Solvent Green 3, Solvent Violet 59, Solvent Green 28, Solvent Violet 13, Solvent Red 195, Solvent Orange 60, Solvent Red 179, Disperse Violet 26 und Dispers Yellow 64 eingesetzt.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Polyolkomponente eingesetzt, welche ein oder mehrere Polyole aufweist ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polypropylenglykole (PPG), Polyethylenglykole (PEG), Rizinusöl, rizinusölbasierende Polyole und andere auf pflanzlichen und tierischen Ölen basierende Polyole, Polyole auf der Basis von Polyestern, Polycaprolactonen, Polytetrahydrofuranen und hydroxyfunktionellen Polyacrylaten. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist der Einsatz von Monoglyceriden fatter Öle.

Weiterhin bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Isocyanatkomponente eingesetzt, welche ein oder mehrere Isocyanate aufweist ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Diisocyanato-methyl-benzol (Toluylen-diisocyanat (TDI)), dessen Isomere und deren Gemische, Diisocyanato-diphenylmethan (Diphenylmethandiisocyanat (MDI)), dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische, 1,6-Diisocyanato-hexan (Hexamethylen-diisocyanat (HDI)), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan

(Isophorondiisocyanat (IPDI)), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (H₁₂MDI), dessen Isomere und deren Gemische, 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol (m-Xylylen-diisocyanat (XDI)), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,2,4)-trimethylhexan (TMDI), dessen Isomere und deren Gemische, Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Addukt von Diisocyanato-methyl-benzol (TDI) mit Trimethylolpropan (TMP), das unter dem Handelsnamen DESMODUR L bei der Bayer AG erhältlich ist, Oligomere von Diisocyanaten wie z.B. Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione sowie Prepolymere, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), dessen Isomeren und Homologen sowie deren Gemischen, Addukten von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Addukt von Diisocyanato-methyl-benzol (TDI) mit Trimethylolpropan (TMP), Oligomeren von Diisocyanaten wie z.B. Isocyanuraten, Biureten, Allophanaten und Uretdionen sowie Prepolymeren, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind, wobei der Einsatz von Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), dessen Isomeren und Homologen sowie deren Gemischen ganz besonders bevorzugt ist.

Beispiele:

Es wurden verschiedene Anthrachinon-Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Beispielrezepturen A1 (gefüllt) und A2 (ungefüllt) eingesetzt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Rezeptur A1:

Polyolkomponente

Bestandteil	Anteil in Gew.-%
Rizinusöl	5 bis 50
Polyol auf Rizinusölbasis	15 bis 80
Zeolithpaste 50%ig	1 bis 10
Talkum	10 bis 70
Rheologieadditiv	0,02 bis 0,05
Netzmittel	0,02 bis 0,5
Antischaummittel	0 bis 0,1

Isocyanatkomponente (Härter)

Bestandteil	Anteil in Gew.-%
MDI	50 bis 100
Katalysator	0 bis 10
PPG 2000	0 bis 50

Rezeptur A2

Polyolkomponente

Bestandteil	Anteil in Gew.-%
Rizinusöl	5 bis 50
Polyol auf Rizinusölbasis	15 bis 95
Antischaummittel	0 bis 0,1

Isocyanatkomponente (Härter)

Bestandteil	Anteil in Gew.-%
MDI	50 bis 100
Katalysator	0 bis 10
PPG 2000	0 bis 50

Tabelle 1

Farbstoff	Konzentration in ppm	Farbumschlag
Rezeptur A1		
Solvent Blue 104	15	blau - grün
Solvent Green 3	15	blaupetrol - grün
Solvent Violet 59	15	pink - rot
Solvent Green 28	15	blaugrün - grasgrün
Solvent Violet 13	5	violett - grau
Solvent Red 195	15	altrosa - rosarot
Rezeptur A2		
Solvent Blue 104	15	blau - grün

Patentansprüche

1. Härtbare Masse herstellbar aus mindestens einer Komponente, welche ein oder mehrere Polyole enthält, und mindestens einer weiteren Komponente, welche ein oder mehrere Isocyanate enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse mindestens einen Farbindikator aufweist, wobei der Farbindikator zumindest eine chinoide Gruppe aufweist.
2. Härtbare Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Farbindikatoren Anthrachinon-Farbstoffe und/oder Anthrachinon-Pigmente sind.
3. Härtbare Masse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbindikatoren ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Solvent Blue 104, Solvent Green 3, Solvent Violet 59, Solvent Green 28, Solvent Violet 13, Solvent Red 195, Solvent Orange 60, Solvent Red 179, Disperse Violet 26 und Dispers Yellow 64.
4. Härtbare Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Farbindikatoren in der Polyolkomponente enthalten sind.
5. Härtbare Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse Farbindikatoren in einer Konzentration von 0,1 bis 500 ppm bezogen auf die Masse der Polyolkomponente enthält.

6. Härtbare Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatkomponente weitere Farbstoffe und/oder Pigmente enthält.
7. Härtbare Massen nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente ein oder mehrere Polyole enthält, welche gewählt sind aus der Gruppe enthaltend Polypropylenglykole, Polyethylenglykole, auf Fetten und/oder Ölen basierende Polyole sowie Polyole auf der Basis von Polyestern, Polycaprolactonen, Polytetrahydrofuranen und hydroxyfunktionellen Polyacrylaten.
8. Härtbare Massen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die auf Fetten und/oder Ölen basierende Polyole Monoglyceride fatter Öle sind.
9. Härtbare Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatkomponente ein oder mehrere Isocyanate enthält, welche gewählt sind aus der Gruppe enthaltend Diisocyanato-methyl-benzol, dessen Isomere und deren Gemische, Diisocyanato-diphenylmethan, dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische, 1,6-Diisocyanato-hexan, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanato-methylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, dessen Isomere und deren Gemische, 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol, 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,2,4)-trimethylhexan, dessen Isomere und deren Gemische, Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen

Alkoholen, Oligomere von Diisocyanaten sowie Prepolymere, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind.

10. Härtbare Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatkomponente ein oder mehrere Isocyanate enthält, welche gewählt sind aus der Gruppe enthaltend Diisocyanato-diphenylmethan, dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische, Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen, Oligomere von Diisocyanaten sowie Prepolymere, welche durch Umsetzung von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polymeren oder Oligomeren erhaltbar sind, bevorzugt Diisocyanato-diphenylmethan, dessen Isomere und Homologe sowie deren Gemische.
11. Härtbare Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse ein oder mehrere weitere Stoffe enthält, welche gewählt sind aus der Gruppe enthaltend Füllstoffe, Katalysatoren, Weichmacher, Flammschutzmittel, Molekularsiebe und Stabilisatoren.
12. Verfahren zur optischen Anzeige des Aushärtungsfortschritts einer unter Verwendung zumindest einer Polyolkomponente und zumindest einer Isocyanatkomponente herstellbaren Masse, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) der Polyolkomponente ein oder mehrere Farbindikatoren, welche bei Anwesenheit von Isocyanatgruppen einen Farbumschlag aufweisen, zugesetzt werden,

- (b) die Polyol- und die Isocyanatkomponenten miteinander zu einer Masse vermischt werden bis eine gleichmäßige Färbung der Masse erreicht ist und
- (c) die Masse ausgehärtet wird, wobei der Farbumschlag die vollständige Aushärtung anzeigt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Isocyanatkomponente weitere Farbstoffe und/oder Pigmente zugesetzt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbindikatoren Farbstoffe und/oder Pigmente eingesetzt werden, welche zumindest eine chinoide Gruppe aufweisen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbindikatoren Anthrachinon-Farbstoffe und/oder Anthrachinon-Pigmente eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/000360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/00 C08G18/08 C08G18/36 C08G18/38 C08G18/66 G01N21/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/046061 A1 (MILLIKEN & CO [US]) 5 June 2003 (2003-06-05) page 1, line 5 - page 1, line 7 page 14 - page 15 claims 1-2	1-15
X	FR 2 237 922 A1 (UGINE KUHLMANN [FR]) 14 February 1975 (1975-02-14) page 1, line 1 - page 1, line 5 examples 2,5,7,9	1-15
X	WO 98/10003 A1 (POLYFIBRON TECHNOLOGIES INC [US]) 12 March 1998 (1998-03-12) page 1, line 3 - page 1, line 8 page 10, line 21 - page 11, line 13 examples A-K claim 2	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
30 June 2009	09/07/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bezard, Stéphane	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2009/000360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03046061	A1	05-06-2003	AU 2002336570 A1 10-06-2003
			US 2003115690 A1 26-06-2003
			US 2003195267 A1 16-10-2003
FR 2237922	A1	14-02-1975	NONE
WO 9810003	A1	12-03-1998	AT 229046 T 15-12-2002
			AU 727166 B2 07-12-2000
			AU 4177497 A 26-03-1998
			BR 9712016 A 24-08-1999
			CA 2265658 A1 12-03-1998
			DE 69717642 D1 16-01-2003
			DE 69717642 T2 21-08-2003
			EP 0923613 A1 23-06-1999
			ES 2186922 T3 16-05-2003
			JP 3775688 B2 17-05-2006
			JP 2001500179 T 09-01-2001
			NZ 334511 A 24-11-2000
			US 6423472 B1 23-07-2002
US 6066436 A 23-05-2000			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/000360

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/00 C08G18/08 C08G18/36 C08G18/38 C08G18/66
 G01N21/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/046061 A1 (MILLIKEN & CO [US]) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 1, Zeile 5 - Seite 1, Zeile 7 Seite 14 - Seite 15 Ansprüche 1-2	1-15
X	FR 2 237 922 A1 (UGINE KUHLMANN [FR]) 14. Februar 1975 (1975-02-14) Seite 1, Zeile 1 - Seite 1, Zeile 5 Beispiele 2,5,7,9	1-15
X	WO 98/10003 A1 (POLYFIBRON TECHNOLOGIES INC [US]) 12. März 1998 (1998-03-12) Seite 1, Zeile 3 - Seite 1, Zeile 8 Seite 10, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 13 Beispiele A-K Anspruch 2	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2009	09/07/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bezard, Stéphane
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2009/000360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03046061	A1	05-06-2003	AU 2002336570 A1	10-06-2003
			US 2003115690 A1	26-06-2003
			US 2003195267 A1	16-10-2003
FR 2237922	A1	14-02-1975	KEINE	
WO 9810003	A1	12-03-1998	AT 229046 T	15-12-2002
			AU 727166 B2	07-12-2000
			AU 4177497 A	26-03-1998
			BR 9712016 A	24-08-1999
			CA 2265658 A1	12-03-1998
			DE 69717642 D1	16-01-2003
			DE 69717642 T2	21-08-2003
			EP 0923613 A1	23-06-1999
			ES 2186922 T3	16-05-2003
			JP 3775688 B2	17-05-2006
			JP 2001500179 T	09-01-2001
			NZ 334511 A	24-11-2000
			US 6423472 B1	23-07-2002
US 6066436 A	23-05-2000			