



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.01.74 (P. 168471)

Pierwszeństwo: 01.02.73 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.77

MKP C09d 3/72

Int. Cl.²
C09D 3/72

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Spoiwo do lakierów bezrozpuszczalnikowych

1

Przedmiotem wynalazku jest spoiwo do lakierów nie zawierających rozpuszczalników, ciekłych w temperaturze pokojowej.

W znanych i stosowanych sposobach nakładania materiałów powłokowych, takich jak natryskiwanie, malowanie, zanurzanie, polewanie, rolowanie i walcowanie, w celu uzyskania lepkości tworzywa powłokowego szczególnie odpowiedniej dla wybranego z góry sposobu pracy zwykle stosuje się dodatek rozpuszczalników lub rozcieńczalników, które przy późniejszym powstawaniu powłoki ułatwiają się. Utleniające się rozpuszczalniki należy odzyskiwać, spalać lub usuwać w inny sposób, ponieważ są one nie tylko uciążliwe dla zatrudnionych przy powlekanii, ale także stanowią niebezpieczeństwo oraz problem ekologiczny. Z tych też powodów proponowano zastąpić rozpuszczalniki wodą. Nadające się do tego celu substancje powłokowe rozpuszczalne w wodzie lub dające się rozcieńczać wodą zawierają przeważnie alkohole lub glikole i niekiedy aminy, które nasuwają problemy ścieków. Również w przypadku tak zwanych dyspersji nie udało się dotychczas uzyskać równocześnie w stopniu zadowalającym połysku, trwałości i dobrych właściwości mechanicznych wytworzonych powłok.

W przypadku organicznych polimerów (tak zwane dyspersje niewodne), przy użyciu określonych rozpuszczalników mniej szkodliwych z punktu widzenia higieny pracy można wprawdzie uzyska-

2

wać zawartości substancji stałych 60% i więcej, ale właściwości powłok otrzymanych z tych dyspersji nie są zadowalające. Również i temperatura zapłonu stosowanych dotychczas rozpuszczalników jest za niska.

Z powyższych względów ostatnio stosuje się na coraz większą skalę tak zwane lakiery proszkowe. W tym przypadku suchy pigmentowany proszek lakierowy o wielkości cząstek przeważnie mniejszej niż 100 μ nakłada się w polu elektrostatycznym na przedmioty i następnie, niekiedy przy równoczesnym sieciowaniu, stapia.

Sposób ten ma jednak tę wadę, że wymaga stosowania urządzeń nie używanych w przemyśle lakierniczym, mianowicie wytłaczarek, a otrzymywanie założonych z góry odcieni barw jest bardzo trudne i dobieranie tych odcieni u użytkownika takich lakierów jest bardzo pracochłonne.

Znane są dwuskładnikowe układy reakcyjne, nie zawierające rozpuszczalników o niskiej lepkości otrzymane przez odpowiedni dobór składników reakcji lub stosowanie równocześnie rozcieńczalników zdolnych do reakcji, to jest przyłączenia. Przykładami takich układów są nienasycone poliestry rozpuszczone w monostyrynie i katalizowane nadtlakiem, odpowiednie roztwory poligomerycznych akrylanów w estrach kwasu monoakrylowego lub metakrylowego, albo roztwory poliepoksydów w epichlorohydrynie itp. Znane są również kombinacje aromatycznych dwu- lub poliizo-

cyjanianów z polieterami zwierającymi grupy hydroksylowe, przy czym kombinacje te mają stosunkowo małą lepkość i można je rozcieńczać rozcieńczalnikami typu fenoksyetanolu.

Wszystkie dotychczas znane środki powłokowe nie zawierających rozpuszczalników mają jednak różne, niekiedy bardzo istotne wady. Środki te nie umożliwiają bowiem wytwarzania powłok mających równocześnie wszystkie żądane właściwości, np. powłok ozdobnych na samochodach, szafach chłodniczych, meblach, maszynach itp. częściowo nie mają one również zdolności pigmentowania lub mają niedostateczną przyczepność albo odporność mechaniczną, a przeważnie ich odporność na światło jest niedostateczna lub też całkowicie niezadawalająca podatność do obróbki.

Pewien postęp w tej dziedzinie stanowią opisane w opisie patentowym RFN DOS nr 2006055, dające się rozpylać elektrostatycznie środki powłokowe z polihydroksypoliterów, monoalkoholi i poliizocyjanianów, zwłaszcza poliizocyjanów aromatycznych. Środki te, mają jednak tę poważną wadę, że ich odporność na działanie światła i czynników atmosferycznych jest dla wielu dziedzin stosowania niedostateczna.

Inną wadą tych środków jest to, że przy ich wytwarzaniu trzeba bardzo starannie unikać dostępu wilgoci tak, że wszystkie surowce należy poddawać operacji suszenia.

Zadaniem wynalazku było przeto umożliwienie wytwarzania środków wiążących dla ciekłych w temperaturze pokojowej lakierów nie zawierających rozpuszczalnika i nie mających wyżej opisanych wad. Zadanie to rozwiązano zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że jako środki wiążące zastosowano określone mieszaniny z poliizocyjanianów o małej lepkości, zawierających wyłącznie alifatycznie związane grupy izocyjanianowe oraz z określonych związków polihydroksylowych nie zawierających grup eterowych i ewentualnie z określonych rozcieńczalników zdolnych do reakcji.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest spoiwo do lakierów powłokowych nie zawierających rozpuszczalników, ciekłych w temperaturze pokojowej, mających lepkość mierzoną w zlewce DIN-4 wynoszącą 20—400 DIN-sekund, stanowiące mieszaninę:

a) co najmniej jeden organiczny poliizocyjanian o alifatycznie i/lub cykloalifatycznie związanych grupach izocyjanianowych,

b) co najmniej jeden związek polihydroksylowy nie zawierający grup eterowych, mający ciężar cząsteczkowy 200—2000, oraz

c) 0—40% wagowych w stosunku do całości mieszaniny jedno-i/lub wielozasadowych alkoholi o ciężarze cząsteczkowym mniejszym niż 200, przy czym składniki mieszaniny występują w ilościach odpowiadających stosunkowi grup NCO do OH wynoszącemu 0,8 : 1 do 1,2 : 1.

Lakiery nie zawierające rozpuszczalników, wytworzone przy użyciu spoiwa według wynalazku jako środka wiążącego, mają lepkość mierzoną w zlewce DIN-4 wynoszącą 20—400, korzystnie 20—100 sekund DIN. Lepkość mieszanin według wynalazku leży również w tych granicach. Przy wy-

tworzeniu przezroczystych lakierów nie zawierających pigmentów ani wypełniaczy, lepkość środka wiążącego i lepkość gotowego lakieru są oczywiście identyczne, natomiast w przypadku lakierów pigmentowych i/lub zawierających wypełniacze, lepkość mieszanin według wynalazku trzeba tak dobrać w wyżej podanych granicach, aby lepkość gotowego lakieru nie przekroczyła górnej wartości granicznej 100 względnie 400 sekund DIN.

Spoiwo według wynalazku stanowi układ dwuskładnikowy, składający się z mieszaniny poliizocyjanianów ze związkami hydroksylowymi, mający stosunek grup NCO do grup OH od 0,8 : 1 do 1,2 : 1, korzystnie 1 : 1. Wymaganą lepkość spoiwa osiąga się przez odpowiedni dobór składników wyjściowych.

Składnik poliizocyjanianowy mieszanin według wynalazku stanowią poliizocyjaniany zawierające grupy izocyjanianowe związane wyłącznie alifatycznie i/lub cykloalifatycznie, albo mieszaniny takich poliizocyjanianów. Odpowiednimi poliizocyjanianami są np.: 1-metylo-2,4-dwuiizocyjanianocykloheksan, 1-metylo-2,6-dwuiizocyjanianocykloheksan lub mieszaniny tych izomerów, dwuiizocyjanianocykloheksany lub izocyjanian 3,3,5-trójmetylo-5-izocyjanianometylocykloheksylu. Korzystnie lepkość składnika izocyjanianowego w temperaturze 20°C wynosi najwyżej 4000cP. Warunek ten spełniają zwłaszcza pochodne dwuiizocyjanianu sześciometylenu, stosowane korzystnie jako składniki izocyjanianowe, mianowicie trój-/izocyjanianoheksylo-/biuret, który w razie nieobecności jego wyższych homologów ma szczególnie małą lepkość i który otrzymuje się z mieszaniny z jego wyższymi homologami, otrzymywanej zwykle przy wytwarzaniu z dwuiizocyjanianu sześciometylenu poliizocyjanianów zawierających grupy biuretowe, np. metodą podaną w opisie patentowym RFN nr 1101394, przez ekstrakcję np. cykloheksanem.

Inną pochodną dwuiizocyjanianu sześciometylenu szczególnie odpowiednią ze względu na korzystną lepkość stanowi mieszanina izocyjanuranu trój-izocyjanianoheksylu z bis-/izocyjanianoheksylo-/uretodionem, którą można otrzymywać z dwuiizocyjanianu sześciometylenu przez oligomeryzację w obecności odpowiednich katalizatorów, zwłaszcza w obecności trójbutylofosfiny, np. w temperaturze 50—60°C. Powstająca na skutek oligomeryzacji mieszanina zawiera około 30—70% molowych trimeru uretodionu i około 70—30% molowych trimeru izocyjanuranu. Do mieszanin według wynalazku szczególnie nadają się mieszaniny trój-/izocyjanianoheksylo-/biuretu z opisaną wyżej mieszaniną poliizocyjanianów wytwarzaną przez oligomeryzację dwuiizocyjanianu sześciometylenu.

W spoiwie według wynalazku składnik poliizocyjanianowy znajduje się w kombinacji ze związkami zawierającymi alifatycznie związane grupy hydroksylowe, a nie zawierającymi grup eterowych i mającymi ciężar cząsteczkowy 200—2000, korzystnie 250—800, zwłaszcza z polihydroksypoliestrami. Odpowiednimi poliestrami polioli są znane w chemii poliuretanów produkty reakcji kwasów wielokarboksylowych, np. kwasu ftalowego, izoftalowego, tereftalowego, czterowodoroftalowego,

sześciowodoroftalowego, szczawiowego lub adypinowego, z użytymi w nadmiarze wielozasadowymi słokoholami, takimi jak np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, butanodiol, heksanodiol, gliceryna, trójmetylopropan, hoksanotriol, trójmetyloetan, pentaerytryt itp. Poliistry polioli stanowią ogólnie biorąc ciecz o większej lepkości lub miękkie żywice. Szczególnie odpowiednie są poliestroalkohole z kwasu ftalowego i/lub czterowodoroftalowego i/lub sześciowodoroftalowego i trójmetylopropanu i/lub trójmetyloetanu, zawierające 2—13% wagowych grup wodorotlenowych.

Jako związek polihydroksylowy szczególnie odpowiedni jest również olej rącznikowy. Można też stosować żywice alkidowe z syntetycznych kwasów tłuszczowych, kwasów ftalowych i trójmetylopropanu, zawierające 3,5—6% wagowych grup wodorotlenowych lub też poliakrylony zawierające grupy wodorotlenowe, jak również polihydroksypoliestry o przeważnie niewielkiej lepkości, ale odporne na działanie czynników atmosferycznych, wytwarzane przez polimeryzację ϵ -kaprolaktanu. Wymienione związki mogą, w celu nadania im określonych właściwości, np. zwiększenia zdolności do reakcji, zawierać inne grupy funkcyjne, np. grupy aminowe.

Szczególnie przy stosowaniu poliestropolioli o większej lepkości i większej funkcjonalności grup wodorotlenowych konieczne jest równoczesne stosowanie zdolnych do reakcji rozcieńczalników, w celu uzyskania istotnego w ramach wynalazku zakresu lepkości.

Jako zdolne do reakcji rozcieńczalniki stosuje się jedno- lub wielowartościowe alkohole alifatyczne o ciężarze cząsteczkowym mniejszym niż 200. Szczególnie korzystnie stosuje się produkty o temperaturze wrzenia poniżej 120°C. Przykładami odpowiednich zdolnych do reakcji rozcieńczalników są: pentanol, heksanol, alkohol benzyłowy, alkohol etylowy, monoocetan glikolu propylenowego, ester butylowy kwasu glikolowego, glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, trójmetylopropan, heksanotriol, gliceryna itp. Rozcieńczalniki te stosuje się w ilości 0—40%, korzystnie 10—30% wagowych w odniesieniu do całkowitej masy środka wiążącego. Jako rozcieńczalniki zdolne do reakcji szczególnie odpowiednie są mieszaniny alkoholi jednowodorotlenowych z alkoholami wielowodorotlenowymi podane wyżej rodzaju, przy czym stosunek wagowy alkoholu jednowodorotlenowego do wielowodorotlenowego wynosi od 10:90 do 90:10, korzystnie od 30:70 do 70:30. Jeżeli jako związek wielowodorotlenowy stosuje się olej rącznikowy, szczególnie korzystnie jest stosować jako zdolne do reakcji rozcieńczalniki alkohole dwu- lub wielowodorotlenowe. Przy stosowaniu alkoholi jednowodorotlenowych jako zdolnych do reakcji rozcieńczalników należy oczywiście przez równoczesne stosowanie trój- i wielofunkcyjnych poliestropolioli lub poliizocyjanianów dbać o to, aby mono funkcjonalność zdolnych do reakcji rozcieńczalników była kompensowana wielofunkcjonalnością pozostałych składników.

Równoczesne stosowanie substancji absorbujących wodę lub niszczących wodę nie jest przy wy-

twarzaniu mieszanek lakierowych ogólnie biorąc konieczne. Dowolnie wprowadzone dodatki wody do około 3% w stosunku do całkowitej masy środka wiążącego nie powodują przy stosowanym zwykle w przemyśle przymusowym suszeniu powstawania pęcherzy lub innych zaburzeń w błonie, ani nie pogarszają właściwości otrzymanej powłoki. Spoiwo lakiernicze wytworzone sposobem według wynalazku można mieszać z pigmentami, lub wypełniaczami w zwykły sposób, przy użyciu urządzeń stosowanych w przemyśle lakierów.

Oczywiście można stosować także dodatki innych surowców i/lub środków pomocniczych stosowanych przy wytwarzaniu lakierów, takich jak np. estry celulozy, środki ułatwiające rozpylanie się lakieru, zmiekczacze, oleje silikonowe, żywice i inne znane substancje. W celu nastawienia reaktywności lakierów poliuretanowych można stosować równocześnie znane katalizatory. Lepkość lakierów zawierających jako środki wiążące mieszaniny według wynalazku można w razie potrzeby jeszcze bardziej zmniejszyć przez niewielki dodatek odpowiednich rozpuszczalników lakierowych, korzystnie w ilości 0—15% wagowych w stosunku do całkowitej masy mieszaniny.

Lakiery zawierające jako środki wiążące spoiwo według wynalazku można nakładać na przedmioty przeznaczone do powlekania wszystkimi zwykłymi sposobami, takimi jak np. malowanie, natryskiwanie, zanurzanie itp. Lakiery te nadają się zwłaszcza do pokrywania dowolnych podłoży z metalu, drewna, sztucznego tworzywa lub innych materiałów.

W podanych niżej przykładach stosuje się następujące poliistry lub poliizocyjaniany:

Poliester I. Poliester z 49 części wagowych bezwodnika kwasu ftalowego, 15 części wagowych glikolu etylenowego i 44 części wagowych trójmetylopropanu.

Poliester II. Poliester z 43,7 części wagowych trójmetylopropanu, 31,9 części wagowych bezwodnika kwasu ftalowego, 11,1 części wagowych kwasu adypinowego, 23,7 części wagowych kwasu 2-etylopentanokarboksylowego i 2,11 części wagowych kwasu meleinowego.

Poliizocyjanian I. Mieszanina poliizocyjanianu biuretu, składająca się głównie z trój-/izocyjanianoheksylo-/biuretu, otrzymana przez biuretyzowanie dwuizocyjanianu sześciometylenu o lepkości 2400 cP w temperaturze 20°C.

Poliizocyjanian II. Mieszanina izocyjanianu z uretiodionem, otrzymana przez oligomeryzację dwuizocyjanianu sześciometylenu w obecności trójbutylofosfiny, o lepkości 1000 cP w temperaturze 20°C.

Poliizocyjanian III. 4,4'-dwiizocyjanianodwucykloheksylometan.

Przykład I.

Składnik A

	Części wagowe
Poliester I	50
Poliester II	50
Ester butylowy kwasu glikolowego	100
2-etyloheksanodiol-1,3	100
Olej silikonowy (10% w ksylenie)	8

Kaprylan ołowiu (18) (10% w ksylie)	4
Biel tytanowa (rutyl)	383
Składnik B	Części wagowe
Poliizocyjanian I	465
Stosunek grup NCO do grup OH	około 1 : 1

W celu otrzymania lakieru, 100 części wagowych składnika A miesza się z 67 częściami wagowymi składnika B. Lepkość mieszaniny mierzona w kubku wypływowym 4 mm (DIN 53211) wynosi około 225 sekund. Jest ona odpowiednia dla nakładania lakieru metodą walców. W celu otrzymania lepkości odpowiedniej do nakładania natryskowego można stosować dodatek 10—15% mieszaniny octanu etyloglikolu z ksylenem (1 : 1) w stosunku do całości mieszaniny. Czas formowania tej mieszanki lakierowej wynosi około 2 godzin.

Właściwości błony lakierowej:

Tłoczność według Erichsena DIN 53156 11,0 mm
Twardość metodą wahadłową Königa DIN 53157 108,0 sekund

Lakier schnie w ciągu 30 minut w temperaturze 130°C.

Przykład II

Składnik A	Części wagowe
Poliester I	50
Poliester II	50
Ester butylowy kwasu glikolowego	75
Trójmetylopropan (TMP)	25
2-etyloheksanodiol-1,3	100
Olej silikonowy (10% w ksylie)	8
Kaprylan ołowiu (18) (10% w ksylie)	4
Biel tytanowa (rutyl)	400

Składnik B	Części wagowe
Poliizocyjanian I	230
Poliizocyjanian II	230
Stosunek grup NCO do grup OH	wynosi około 1 : 1

100 części wagowych składnika A miesza się z 56 częściami składnika B. Otrzymuje się mieszaninę, której lepkość mierzona w kubku wypływowym 4 mm (DIN 53211) wynosi około 90 sekund. Lepkość ta jest odpowiednia do nakładania metodą walcową lub do natryskiwania dwóch składników na gorąco. Jeżeli do mieszaniny doda się 5% wagowych octanu etyloglikolu, to lepkość wynosi około 40 sekund według metody kubka wypływowego 4 mm (DIN 53211) i jest ona odpowiednia do nakładania lakieru wszystkimi znanymi metodami natryskiwania. Czas formowania lakieru wynosi około 5 godzin, a schnięcie lakieru w temperaturze 130°C trwa do 30 minut.

Właściwości błony lakierowej.

Tłoczność według Erichsena DIN 53156 11,2 mm
Twardość metodą wahadłową według Königa DIN 53157 106 sekund

Przykład III

Składnik A	Części wagowe
Poliester I	50
Poliester II	50

Ester butylowy kwasu glikolowego	100
2-etyloheksanodiol-1,3	100
Olej silikonowy (10% w ksylie)	6
Dwulaurynian dwubutylocyny (1% w octanie etyloglikolu)	3
Biel tytanowa (rutyl)	300

Składnik B	Części wagowe
Izocyjanian 3,3,5-trójmetylo-5-izocyjaniano-metylocykloheksylu	290
Stosunek grup NCO do grup OH	wynosi około 1 : 1

100 części wagowych składnika A miesza się z 50 częściami wagowymi składnika B. Czas formowania mieszaniny wynosi 7—8 godzin. Lepkość mierzona za pomocą kubka wypływowego 4 mm (DIN 53211) wynosi 19 sekund. Lakier można bez dodatków nakładać wszystkimi znanymi sposobami natryskiwania. W celu wysuszenia lakier ogrzewa się w temperaturze 80°C w ciągu 60 minut. Pomiar twardości metodą wahadłową Königa (DIN 53157) po suszeniu w piecu wynosi 50—80 sekund, a po składowaniu w temperaturze pokojowej w ciągu 3 dni wzrasta do 180—200 sekund.

Przykład IV

Składnik A	Części wagowe
Poliester I	50
Poliester II	50
Ester butynowy kwasu glikolowego	100
2-etyloheksanodiol-1,3	100
Olej silikonowy (10% w ksylie)	6
Dwulaurynian dwubutylocyny (10% w octanie etyloglikolu)	3
Biel tytanowa (rutyl)	300

Składnik B	Części wagowe
Poliizocyjanian III	240
Stosunek grup NCO do grup OH	wynosi około 1 : 1

100 części wagowych składnika A miesza się z 40 częściami wagowymi składnika B. Lepkość mieszaniny mierzona w kubku wypływowym 4 mm (DIN 53211) wynosi 25 sekund. Czas formowania gotowego lakieru wynosi około 20 godzin. W celu wysuszenia, gotowy lakier wypala się w temperaturze 130°C w ciągu 30 minut. Pomiar twardości lakieru metodą wahadłową Königa (DIN 53157) wynosi około 190 sekund.

Przykład V

Składnik A	Części wagowe
2-etyloheksanodiol-1,3	100,00
Olej rącznikowy	42,50
Środek upłynniający na podstawie poliakrylanu (10% w octanie etyloglikolu)	8,00
Środek upłynniający na podstawie fluorowanego węglowodoru (10% w octanie etyloglikolu)	4,60
Dwulaurynian dwubutylocyny (10% w octanie etyloglikolu)	0,40
1/10 II-rzęd. maślan (10% w octanie etyloglikolu)	44,00

Octan etyloglikolu	19,00
Biel tytanowa (rutyl)	220,00

Składnik B	Części wagowe
Poliizocyjanian I	297,50
	736,00

Zawartość substancji stałych	około 90%
Środek wiążący	około 60%
Zawartość pigmentu	około 50%
	(w stosunku do
	środku wiążą-
	cego),

NCO/OH	około 1:1
--------	-----------

100 części wagowych składnika A miesza się z 68 częściami składnika B. Lepkość mieszaniny mierzona w kubku wypływowym 4 mm (DIN 53211) wynosi 55 sekund. Gotowy lakier ma czas formowania około 3 godzin i może być nakładany wszystkimi znanymi sposobami. Pomiar twardości powłoki lakierowej (mierzona metodą wahadłową Königa DIN 53175) po wysuszeniu w piecu w temperaturze 130°C w ciągu 30 minut wynosi około 150 sekund. Tłoczność według Erichsena (DIN 53156) wynosi 11,0 mm

Zastrzeżenia patentowe

1. Spoiwo do lakierów bezrozpuszczalnikowych składa się z mieszaniny a) co najmniej jednego organicznego poliizocyjanianu, b) co najmniej jednego związku polihydroksylowego o ciężarze cząsteczkowym 200—2000 i c) 0—40% wagowych w stosunku do całkowitej masy mieszaniny środka

wiązącego jedno i/lub wielowartościowych alkoholi o ciężarze cząsteczkowym mniejszym niż 200, przy czym składniki mieszaniny znajdują się w ilościach odpowiadających stosunkowi grup NCO do grup OH wynoszącemu 0,8:1 do 1,2:1, **znamiennie tym**, że zawiera składnik poliizocyjanianowy (d) z wyłącznie alifatycznie względnie cykloalifatycznie związanymi grupami poliizocyjanianowymi, a jako składnik polihydroksylowy (b) związki polihydroksylowe nie zawierające grup eterowych.

2. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako składnik a) zawiera alifatyczne poliizocyjaniany lub mieszaniny takich poliizocyjanianów o maksymalnej lepkości w temperaturze 20°C wynoszącej 4000 cP.

3. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako składnik a) zawiera składającą się zasadniczo z trój-/izocyjanianoheksylo/-biuretu mieszaninę poliizocyjanianów biuretu wytworzoną przez biuretyzację dwuizocyjanianu sześciometylenu.

4. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako składnik a) zawiera mieszaninę około 30—70% wagowych izocyjanuranu trój-/izocyjanianoheksylo) i około 70—30% wagowych bis-/izocyjanianoheksylo/-uretodionu.

5. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako składnik b) zawiera poliestr polioliu o ciężarze cząsteczkowym 250—800.

6. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako składnik c) zawiera mieszaninę alkoholu jednowodorotlenowego o ciężarze cząsteczkowym poniżej 200 i alkoholu wielowartościowego o ciężarze cząsteczkowym poniżej 200, przy czym stosunek wagowy alkoholu jednowodorotlenowego do alkoholu wielowartościowego wynosi od 10:90 do 90:10.