

①²

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: **78100602.8**

⑤¹ Int. Cl.²: **C 08 G 18/67, C 08 G 18/28**

②² Anmeldetag: **07.08.78**

③⁰ Priorität: **19.08.77 DE 2737406**

⑦¹ Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑦² Erfinder: **Schuster, Karl-Ernst, Dr., Heideweg 2, D-4173 Kerken 3 (DE)**
Erfinder: **Rosenkranz, Hans Jürgen, Dr., Heinrich-Kauert-Weg 9, D-4150 Krefeld (DE)**
Erfinder: **Rudolph, Hans, Dr., Haydnstrasse 9, D-4150 Krefeld (DE)**
Erfinder: **Fuhr, Karl, Dr., Kruellsdyk 55, D-4150 Krefeld (DE)**
Erfinder: **Zorn, Bruno, Dr., Semmelweisstrasse 89a, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Träubel, Harro, Dr., Dresdener Strasse 14, D-5090 Leverkusen (DE)**

⑥⁴ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB NL**

⑥⁴ **Strahlenhärtbare Bindemittel.**

⑥⁷ Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Bindemittel, bestehend aus einem Umsetzungsprodukt aus

(A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats mit 2 bis 3 Isocyanatgruppen pro Molekül,

(B) 0 bis 0,7 Grammäquivalenten OH eines Polyols mit mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül, frei von organisch gebundenem Schwefel,

(C) 0,01 bis 0,7 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylats mit 2 bis 6 C-Atomen in der Alkylgruppe, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsprodukt zusätzlich

(D) 0,01 bis 0,3 Grammäquivalente OH eines Thio- oder Dithio- bzw. Thio- und Dithiogruppen enthaltenden Polyols mit mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül eingebaut enthält, die Summe der OH-Grammäquivalente (B) bis (D) 1 bis 1,2 ist und der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel, herrührend aus den Thio- und Dithiogruppen, 0,01 bis 10 Gew.%, bezogen auf Bindemittel, beträgt.

Die Bindemittel sind wesentlich reaktiver als vergleichbare schwefelfreie Bindemittel und ergeben nach der Härtung sehr elastische Überzüge.

EP 0 000 890 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Fr-by

Strahlenhärtbare Bindemittel

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Bindemittel aus Umsetzungsprodukten von Thio- und/oder Dithiogruppen enthaltenden Polyolen, gegebenenfalls schwefelfreien Polyolen und Hydroxyalkylacrylaten.

- 5 Die Umsetzung von präpolymeren Isocyanaten mit Hydroxyalkylacrylaten ist allgemein bekannt und führt zu den sogenannten Urethanacrylaten, die in Abmischung mit den verschiedensten Vinylmonomeren wertvolle Rohstoffe für UV-Licht und elektronenstrahlhärtende Lacke darstellen. Beschrieben sind
10 solche Produkte beispielsweise in der DT-AS 1 644 797, in der britischen Patentschrift 743 514, in der US-PS 3 297 745.

- Allgemein kennzeichnend für solche Urethanacrylate ist ihre leichte Darstellbarkeit und die Möglichkeit, durch Variation
15 der verwendeten Komponenten das Eigenschaftsbild in weiten Grenzen zu beeinflussen. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß Urethanacrylate wie alle durch Vinylpolymerisation vernetzenden Lackrohstoffe bei ihrem Härtungsvorgang durch Luftsauerstoff stark inhibiert werden. Belichtet man bei-
20 spielsweise ein mit einem Photoinitiator versehenes Urethan-

Le A 18 259 - Europa

- acrylat durch einen fotografischen Halbtonstufenkeil mit UV-Licht, so läßt sich leicht feststellen, daß die Vernetzungsgeschwindigkeit an der Harzoberfläche um Größenordnungen differiert, je nachdem, ob in Gegenwart von
- 5 Luftsauerstoff oder in einer Inertgasatmosphäre belichtet wird. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß nur solche Urethanacrylate in Gegenwart von Luftsauerstoff innerhalb praxisgerechter Zeiten zu härten sind, in denen eine große Häufung von Vernetzungsstellen vorhanden ist. Der
- 10 Fachmann weiß jedoch, daß mit solchen Produkten hergestellte Filme auch in dünnen Schichten außerordentlich hart und spröde sind, so daß sie für eine Lackierung von flexiblen Materialien wie beispielsweise Kunststoff-Folien, Papier oder Textilien ausfallen.
- 15 Verringert man jedoch die Vernetzungsdichte solcher Urethanacrylate, um zu elastischen Filmen zu kommen, so ist sehr bald der Punkt erreicht, an dem die Reaktivität des Systems nicht mehr ausreicht, die Luftinhibierung der Filmoberfläche bei der UV-Lichthärtung zu überspielen. Diese Über-
- 20 züge werden dann selbst nach längerer Belichtungszeit nicht mehr klebfrei. Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, diesen entscheidenden Mangel zu beseitigen. So werden, wie z.B. in der DT-AS 2 157 115 und der DT-AS 2 158 529 bzw. in der DT-OS 2 601 408, Urethanacrylate beschrieben, die mit
- 25 ungesättigten Fettsäuren modifiziert sind. Da solche Rohstoffe, wie allgemein bekannt ist, unter dem Einfluß von Luftsauerstoff Vernetzungsreaktionen eingehen können, sollte ein solcher Vorgang die Sauerstoffinhibierung der Acrylester-Polymerisation kompensieren. Es zeigt sich jedoch

in der Praxis, daß der gewünschte Effekt keinesfalls mit der notwendigen Geschwindigkeit eintritt. Auch solche Bindemittel zeigen unmittelbar nach der Härtung zunächst eine klebrige Oberfläche.

- 5 Eine weitere Möglichkeit, zu Urethanacrylaten mit geringerer Inhibierung durch Luftsauerstoff zu kommen, besteht darin, synergistisch wirkende Substanzen wie z.B. tertiäre Amine in das Harz mit einzubauen. Solche Produkte zeigen auch bei geringer Vernetzungsdichte eine deutlich gesteigerte
- 10 Reaktivität. Urethanacrylate dieser Art werden z.B. in der DT-OS 2 140 306 beschrieben. Es gelingt auf diese Weise jedoch nicht, Bindemittel herzustellen, die hochelastisch sind und z.B. über eine Bruchdehnung von $\gg 100\%$ verfügen. Aminmodifizierte Urethanacrylate mit praxisgerechter Aus-
- 15 härtungsgeschwindigkeit erwiesen sich zu hart und spröde für die Beschichtung plastischer Materialien.

- Es war deshalb sehr überraschend und nicht zu erwarten, daß der Einbau von Schwefel in Form von Thio- und/oder Dithio-
- gruppen in Urethanacrylate zu Bindemitteln führt, die nicht
- 20 nur reaktiver, sondern vor allem nach der Strahlenhärtung sehr viel elastischer als vergleichbare schwefelfreie Bindemittel sind. Dabei ist es unerheblich, wie der Schwefel in das Harz eingebaut wird, ob in Form von Thio-(-S) oder Dithiogruppen (-S-S-); aber nur in dieser Form, d.h. in
- 25 der formalen Oxydationsstufe -1 bzw. -2 ist er hinsichtlich der Elastizität sehr wirksam. Ein reines Zumischen von Thioäthern zu diesen Bindemitteln hat zwar eine reaktivitätssteigernde Wirkung, jedoch keinen Einfluß auf die Elastizität.

Gegenstand der Erfindung sind demnach strahlenhärtbare Bindemittel aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten mit Polyolen und Hydroxyalkylacrylaten, dadurch gekennzeichnet, daß organisch gebundener Schwefel in Form von Thio- und/oder
5 Dithiogruppen in einer Menge zwischen 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Bindemittel, vorzugsweise zwischen 0,1 - 5 Gew.-%, in das Bindemittel eingebaut ist.

Bevorzugt sind strahlenhärtbare Bindemittel bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus

- 10 A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats mit 2-3, insbesondere 2 Isocyanatgruppen pro Molekül,
- B) 0-0,7 Grammäquivalenten OH eines Polyols mit mindestens 2, insbesondere 2-6 OH-Gruppen pro
15 Molekül, frei von organisch gebundenem Schwefel,
- C) 0,01-0,7 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylats mit 2-6, insbesondere 2-4 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt zusätzlich
- D) 0,01-0,3 Grammäquivalente OH eines Thio- oder Dithio- bzw. Thio- und Dithiogruppen enthaltenden Polyols mit
25 mindestens 2, insbesondere 2-4 OH-Gruppen pro Molekül

eingebaut enthält, die Summe der OH-Grammäquivalente B bis D 1-1,2 ist und der Gehalt an organisch gebundenen Schwefel, herrührend aus den Thio- und Dithiogruppen, 0,01-10 Gew.-%, insbesondere 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf Bindemittel, beträgt.

- 5 Gegenstand der Anmeldung sind weiterhin die Abmischungen der schwefelmodifizierten Urethanacrylate mit mono- und/oder polyfunktionellen Vinylmonomeren als strahlenhärtende Bindemittel.

Unter dem Begriff Polyisocyanate werden di- und höherfunktionelle Isocyanate verstanden, vorzugsweise di- und trifunktionelle, insbesondere difunktionelle. Beispielhaft seien genannt: Toluylendiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat.

- 15 Die Polyisocyanate können mit di- und höherfunktionellen Polyolen oder Di- und Polyaminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen zu präpolymeren Isocyanaten umgesetzt werden, wobei die Polyolkomponente auch ein Polyäther- und/oder Polyesterpolyol sein kann (vgl. britische Patentschrift 743 514 und US-PS 2 969 386).

Unter einem Grammäquivalent NCO wird die Menge einer Verbindung in Gramm verstanden, in der eine Isocyanatgruppe enthalten ist. Entsprechend ist ein Grammäquivalent OH die Menge einer Verbindung in Gramm, in der eine Hydroxylgruppe enthalten ist.

Unter Komponente B werden vorzugsweise aliphatische, gesättigte, 2-6 wertige, insbesondere 2-4 wertige Polyole mit OH-Zahlen von 50-1830, vorzugsweise 100-1060 mg KOH/g Substanz verstanden oder die vorgenannten Polyole, deren

5 aliphatische Ketten eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Gruppen der Reihe Phenylen, Cyclohexylen, Oxy(-O-), Carboxylato ($\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-}$), Ureylen ($\text{-NH-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-NH-}$) und

Oxycarbonylamino ($\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-NH-}$) enthalten oder Mischungen der

10 Polyole. Die Komponente B ist frei von organisch gebundenem Schwefel.

Ganz besonders werden als Komponente B oxäthylierte, aliphatische, gesättigte Di- und/oder Triole mit OH-Zahlen von 100 bis 1060 mgKOH/pro Gramm Substanz bevorzugt.

15 Beispiele für Komponente B sind:

1. Aliphatische gesättigte, 2-6 wertige Alkohole, insbesondere 2-4 wertige Alkohole wie z.B. Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Dekandiol-1,10, Glycerin,
- 20 Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit sowie die Oxalkylierungsprodukte der 2-6 wertigen Alkohole mit 1,2-Alkylenoxiden wie Äthylenoxid oder Propylenoxid;
- cycloaliphatische Diole wie Cyclohexandiol-1,4 und 4,4'-
- 25 Dihydroxy-cyclohexyl-2,2-alkane, wie 4,4'-Dihydroxy-cyclohexyl-2,2-propan und araliphatische 2-wertige Alkohole, die gegebenenfalls 1-2 Äthersauerstoffatome

enthalten wie bis(oxäthyliertes) Bisphenol A sowie bis
(oxpropyliertes) Bisphenol A.

2. Gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Polyester mit mindestens zwei freien Hydroxylgruppen
5 aus den unter 1. genannten Alkoholen und mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydriden, insbesondere Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure,
10 Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäuren.
3. Mischungen aus 1. und 2.
4. Ureylene- und/oder Oxycarboxylamino (=Urethan)-gruppen
15 enthaltende Polyole, erhalten aus den unter 1. und 2. genannten Polyolen und den unter A) und in der Anmeldung im einzelnen genannten Polyisocyanaten.

Als Hydroxyalkylacrylate C) kommen beispielsweise 2-Hydroxy-
äthyl-, 2-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-, 3-Hydroxypropyl-,
20 4-Hydroxybutyl- und 6-Hydroxyhexylacrylat in Frage. Bevorzugt werden 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat.

Unter Komponente D) werden vorzugsweise aliphatische, gesättigte 2-4 wertige, insbesondere 2-wertige Polyole mit
25 OH-Zahlen von 50 bis 920 und mit mindestens einer Thio- und/oder mindestens einer Dithio-, vorzugsweise mindestens

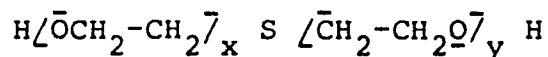
einer Thiogruppe in der aliphatischen Kette, die zusätzlich eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Gruppen der Reihe Phenylen, Cyclohexylen, Oxy, Carboxylato, Ureylen und Oxycarbonylamino enthalten kann oder Mischungen der
5 Polyole verstanden.

Ganz besonders bevorzugt sind als Komponente D) gesättigte aliphatische Glykole, die eine oder mehrere Thiogruppen in der aliphatischen Kette enthalten, gesättigte aliphatische Glykole, die eine oder mehrere Thiogruppen und ein oder
10 mehrere Oxy- und ein oder mehrere Carboxylatogruppen in der aliphatischen Kette enthalten, gesättigte aliphatische Glykole, die ein oder mehrere Thiogruppen und ein oder mehrere Oxygruppen (-O-) in den aliphatischen Ketten enthalten, sowie Glykole, erhalten durch Umsetzung eines
15 Mol eines Diglycidyläthers eines Glykols oder Diphenols bzw. eines Diglycidylesters einer Dicarbonsäure mit 2 Molen eines Mercaptans, alle besonders bevorzugten Glykole sollen OH-Zahlen von etwa 200 bis 920 besitzen.

Als Komponenten D) mit mindestens zwei aliphatischen
20 Hydroxylgruppen und mindestens einer Thio- oder Dithiogruppe, die in jedem Falle OH-Zahlen von 50 bis 920 besitzen sollen, seien im einzelnen beispielhaft genannt:

1. Oxalkylierungsprodukte mit zwei aliphatischen Hydroxylgruppen aus Schwefelwasserstoff oder Thiodiglykolen und
25 1,2-Alkylenoxiden bzw. 1,2-Cycloalkylenoxiden wie Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Cyclohexylenoxid oder deren Mischungen Styroloxid, insbesondere Äthylenoxid.

Für Äthylenoxid beispielhaft angegeben, entsprechen diese Oxalkylierungsprodukte der allgemeinen Formel



in der

- 5 x bzw. y ganze Zahlen > 0 bedeuten, so daß OH-Zahlen von 50 bis 920 resultieren.

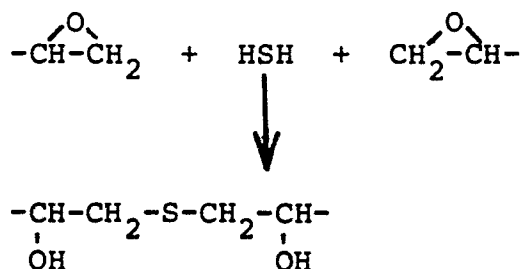
2. Kondensationsprodukte aus gemäß D1) erhaltenen Oxalkylierungsprodukte, beispielsweise Thiodiglykol, mit sich selbst oder untereinander und gegebenenfalls in Gegenwart schwefelfreier zwei- und mehrwertiger Alkohole.
10 Die Kondensationsprodukte sollen OH-Zahlen von 50 bis < 920 besitzen.

3. Oxalkylierungsprodukte aus Alkylenoxiden, wie unter D1) angegeben, und Dimercaptoalkanen wie Dimercaptoäthan,
15 Dimercaptobutan oder Dimercaptodialkylsulfiden wie Dimercaptodiäthylsulfid.

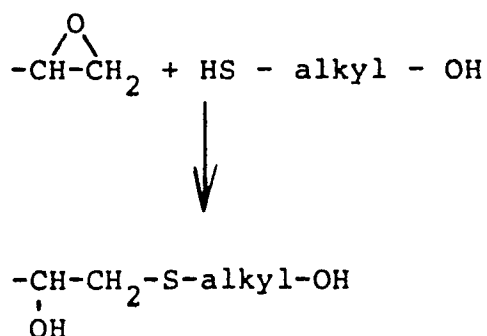
4. Dihydroxydialkylsulfide mit mehr als 2 C-Atomen in der Alkylgruppe wie 4,4'-Dihydroxydibutylsulfid und deren Oxalkylierungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie unter
20 D1) angegeben.

5. Oxalkylierungsprodukte aus Alkylenoxiden, wie unter D1) angegeben, und 3- und höherwertigen Mercaptoalkanolen (die Funktionalität bezieht sich auf Summe aus HS- und HO-), wie Thioglycerin und Dithioglycerin.

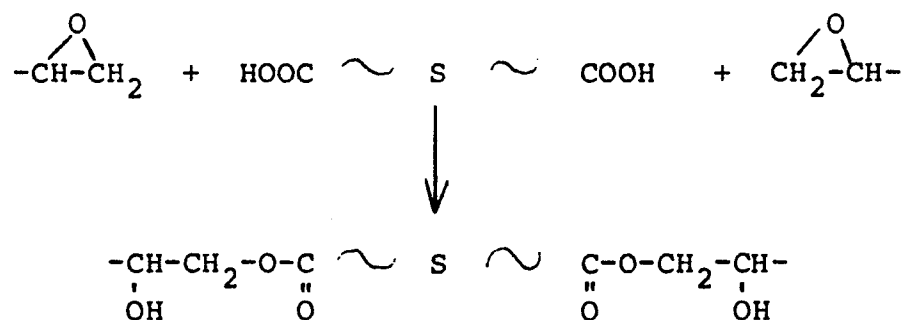
6. Oxalkylierungsprodukte aus Alkylenoxiden, wie unter D1) angegeben, und Thiodiglykolsäure, Dithiodiglykolsäure; Alkylen-bis(thioglykolsäuren) wie Methylen-bis(thioglykolsäure), Äthylen-bis(thioglykolsäure), Tetramethylen-bis(thioglykolsäure); Dialkyldisulfid-dicarbonsäuren wie Diäthyl-disulfid-2,2'-dicarbonsäure.
7. Oxalkylierungsprodukte aus Alkylenoxiden, wie unter D1) angegeben, und Mercaptomonocarbonsäuren wie Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobuttersäuren, Mercaptododecansäure, wobei die Carboxylgruppe und die Mercaptogruppe (-SH) oxalkyliert sind.
8. Kondensationsprodukte (Polyester aus den unter D6) genannten, Thio- und/oder Dithiogruppen enthaltenden Dicarbonsäuren und aliphatischen, gesättigten 2-6 wertigen vorzugsweise 2-wertigen Alkoholen, wie unter B1) beschrieben und/oder mindestens einem der unter D1) bis D5) genannten Thio- oder Dithiogruppen enthaltenden Di- und Polyol.
9. Anlagerungsprodukte von di- und höherfunktionellen 1,2-Epoxidverbindungen, z.B. Diglycidyläther des Bisphenol A oder Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichung.



oder mit Mercaptoalkanolen im Sinne der Gleichung



oder mit Thio- und/oder Dithiogruppen enthaltenden Di-
 5 carbonsäuren, wie unter D6) angegeben, im Sinne der Gleichung



oder mit Dimercaptoalkanen oder Dimercaptodialkylsulfiden.

Die schwefelhaltigen Polyole können in Abmischung mit üb-
 10 lichen Polyolen, Polyätherpolyolen, Polyesterpolyolen bei
 Temperaturen von 20° bis 150 °C mit Polyisocyanaten zu
 präpolymeren schwefelhaltigen Polyisocyanaten umgesetzt
 werden.

In einer anschließenden Reaktion können diese schwefelhaltigen präpolymeren Isocyanate mit Hydroxyalkylacrylaten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C umgesetzt werden, wobei die Reaktionen sowohl im Eintopfverfahren als auch
5 in mehreren Stufen durchgeführt werden können.

Die Umsetzung der Polyisocyanate mit den Polyolen kann in an sich bekannter Weise z.B. mit Zinnoctoat, Dibutylzinndilaurat oder tertiären Aminen katalysiert werden. Ebenso kann das Urethanacrylat durch Zugabe geeigneter
10 Inhibitoren und Antioxydantien je 0,001-0,1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung vor vorzeitiger und unerwünschter Polymerisation geschützt werden. Diese Polymerisationsinhibitoren werden auch zur Erzielung einer hohen Dunkel-lagerstabilität zweckmäßigerweise eingesetzt.

15 Geeignete Hilfsmittel dieser Art sind beispielsweise Phenole und Phenolderivate, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, die in beiden o-Stellungen zur phenolischen Hydroxygruppe Alkylsubstituenten mit 1 - 6 C-Atomen enthalten, Amine, vorzugsweise sekundäre Acrylamine und
20 ihre Derivate, Chinone, Kupfer-I-Salze organischer Säuren oder Anlagerungsverbindungen von Kuper(I)halogeniden an Phosphite.

Namentlich seien genannt: 4,4'-Bis-(2,6-di-tert.-butyl-phenol), 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-tris-(3.5-di-tert.-butyl-
25 4-hydroxy-benzyl)-benzol, 4.4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl-m-kresol), 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäurediäthylester, N,N'-Bis-(β-naphtyl)-p-phenylen-

diamin, N,N'-Bis-(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, Phenyl-
 β-naphtylamin, 4,4'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-diphenyl-
 amin, 1.3.5-Tris-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamoyl)-hexahydro-s-triazin, Hydrochinon, p-Benzochinon,
 5 2.5-Di-tert.-butylchinon, Toluhydrochinon, p-tert.-Butyl-
 benzcatechin, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Äthylbrenzcatechin,
 Chloranil, Naphthochinon, Kupfernaphthenat, Kupferoctoat,
 Cu(I)Cl/Triphenylphosphit, Cu(I)Cl/Trimethylphosphit,
 Cu(I)Cl/Trischloräthyl-phosphit, Cu(I)Cl/Tripnpylphosphit,
 10 p-Nitrosodimethylanilin.

Weitere geeignete Stabilisatoren sind in "Methoden der
 organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1,
 S. 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961,
 beschrieben. Sehr gut geeignet ist z.B. p-Benzochinon
 15 und/oder Hydrochinonmonomethyläther in einer Konzentration
 von 0.001 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte können teilweise
 ohne Zusatz copolymerisierbarer Monomere oder Lösungs-
 mittel zur Anwendung gelangen. Da es sich jedoch in vielen
 20 Fällen um viskose Produkte handelt, empfiehlt es sich,
 sie mit copolymerisierbaren Monomeren abzumischen, um
 verarbeitungsgerechte Viskositäten zu erhalten und/oder
 die Eigenschaften der Härtingsprodukte zu variieren.

Geeignete Monomere sind:

25 1) Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen
 C₁ - C₈, cycloaliphatischen C₅ - C₆, araliphatischen
 C₇ - C₈ Monoalkoholen, beispielsweise Methylacrylat,
 Äthylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methyl-

- hexylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat oder die entsprechenden Methacrylsäureester; Benzylacrylat, β -Phenyläthylacrylat und entsprechende Methacrylsäureester;
- 5
- 2) Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2-4 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder entsprechende Methacrylsäureester;
- 10
- 3) Di- und Polyacrylate sowie Di- und Polymethacrylate von Glykolen mit 2 bis 6 C-Atomen und Polyolen mit 3-4 Hydroxylgruppen und 3 bis 6 C-Atomen, wie Äthylenglykoldiacrylat, Propandiol-1,3-diacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittri- und -tetraacrylat sowie entsprechende Methacrylate, ferner Di(meth)acrylate von Polyätherglykolen des Glykols, Propan-
diol-1,3, Butandiol-1,4;
- 15
- 4) Aromatische Vinyl und Divinylverbindungen, wie Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol;
- 20
- 5) N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid sowie entsprechende N-Methylolalkyläther mit 1-4 C-Atomen in der Alkyläthergruppe bzw. entsprechende N-Methylolallyl-
äther, insbesondere N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid und N-Allyloxymethyl(meth)acrylamid;
- 25
- 6) Vinylalkyläther mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Vinylmethyläther, Vinyläthyläther, Vinylpropyläther, Vinylbutyläther;
- 30
- 7) Trimethylolpropandiallylathermonod(meth)acrylat, Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat und andere.

Es können auch Gemische aus einem oder mehreren der vorge-
nannten Monomeren eingesetzt werden. Die Zusätze betragen
etwa 5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 20-40 Gew.-%, bezogen
auf Mischung aus erfindungsgemäßen Reaktionsprodukten und
5 zusätzlichen Monomeren.

Ebenso ist es möglich, eine geeignete Viskosität durch Abmischen
mit inerten Lösungsmitteln wie Butylacetat, Äthylacetat, Ätha-
nol, Isopropanol, Butanol, Aceton, Äthylmethyleketon, Diäthyl-
keton, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclopentan, Cyclopentanon,
10 n-Heptan, n-Hexan, n-Octan, Isooctan, Toluol, Xylol, Methylen-
chlorid, Chloroform, 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichloräthan,
1,1,2-Trichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff einzustellen. Um
eine solche verarbeitungsgerechte Viskosität zu erhalten,
können 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% an
15 Lösungsmitteln, bezogen auf Mischung aus erfindungsgemäßen
Reaktionsprodukt und Lösungsmittel, zugesetzt werden.

Natürlich ist es auch möglich, Mischungen aus zusätzlichen
Monomeren und Lösungsmitteln innerhalb der angegebenen
Mengenverhältnisse einzusetzen.

20 Die Härtung der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte,
gegebenenfalls in Mischung mit anderen copolymerisierbaren
Monomeren kann mittels energiereicher Strahlung, wie
UV-Licht, Elektronen-, Gammastrahlen oder in Gegenwart
von Radikale liefernden Substanzen, wie thermische
25 Polymerisationsinitiatoren erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte als durch UV-Licht härtbare Überzugsmassen eingesetzt, wobei ihr besonderer Vorteil darin liegt, daß sie auch in Gegenwart von Luftsauerstoff in sehr kurzen Zeiten aus-
5 härten. Für diese Anwendung ist der Zusatz von Photo-
initiatoren erforderlich.

Als Photoinitiatoren sind die üblicherweise eingesetzten Verbindungen geeignet, beispielsweise Benzophenon sowie ganz allgemein aromatische Ketoverbindungen, die sich vom
10 Benzophenon ableiten, wie Alkylbenzophenone, halogen-
methylierte Benzophenone, gemäß der deutschen Offenlegungs-
schrift 1 949 010, Michlers Keton, Anthron, halogenierte
Benzophenone. Ferner eignen sich Benzoin und seine Derivate,
etwa gemäß den deutschen Offenlegungsschriften 1 769 168,
15 1 769 853, 1769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 916 678,
2 430 081 und der deutschen Auslegeschrift 1 694 149. Eben-
falls wirksame Photoinitiatoren stellen Anthrachinon und
zahlreiche seiner Derivate dar, beispielsweise β -Methyl-
anthrachinon, tert. Butylanthrachinon und Anthrachinoncar-
20 bonsäureester, ebenso Oximester gemäß der deutschen Offen-
legungsschrift 1 795 089.

Werden die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte ohne Zusatz weiterer Monomerer gehärtet, so werden als Photoinitiatoren bevorzugt die Oximester der deutschen Offenlegungsschrift
25 1 795 089 sowie Benzophenonderivate der deutschen Offen-
legungsschrift 1 949 010 eingesetzt.

Die erwähnten Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Massen in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Komponenten eingesetzt werden, können als
5 einzelne Substanz oder, wegen häufiger vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

Häufig kann es vorteilhaft sein, sei es zur Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften der Harzmassen oder aber
10 um eine besonders kratzfeste Oberfläche der Schichten zu erhalten, weitere Zusätze zu verwenden. So ist ein Abmischen mit anderen Harztypen, beispielsweise mit gesättigten oder ungesättigten Polyestern durchaus möglich.

Vorzugsweise werden die Harze in Mengen von 1 - 50 Gew.-%,
15 bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt. Grundsätzlich jedoch sollten nur solche Harze mitverwendet und ihre Menge soweit begrenzt werden, daß eine Beeinträchtigung der Reaktivität nicht auftritt. Geeignete in der Lackindustrie gebräuchliche Lackharze sind in den
20 Lackrohstofftabellen von E. Karsten, 5. Auflage, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1972, Seiten 74-106, 195-258, 267-293, 335-347, 357-366 beschrieben.

Vorteilhafte Zusätze, die zu einer weiteren Steigerung der Reaktivität führen können, sind bestimmte tert. Amine wie
25 z.B. Triäthylamin und Triäthanolamin.

Die genannten Stoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt.

Ein typisches erfindungsgemäßes Harz wird z.B. hergestellt
5 durch Umsetzung eines Diisocyanats (z.B. Toluylendiisocyanat mit Thiodiglykol, Hydroxyäthylacrylat und z.B. einem trifunktionellen Polyäther auf Basis von äthoxyliertem Trimethylolpropan bei 60°C unter Überleiten von Luft in Gegenwart von 0,01 Gew.-Tln. Zinnoctoat als Katalysator und 0,01
10 Gew.-Tln. p-Benzochinon als Stabilisator. Nach Beendigung der Reaktion soll der NCO-Gehalt des Harzes < 0,1 % sein und der elementaranalytisch bestimmte Schwefelgehalt kann dann zwischen 0,7 und 1 % liegen. Ein solches Harz kann mit Mono-, di- und/oder trifunktionellen Acrylsäureestern
15 abgemischt werden und ergibt, versehen mit einem Photo-initiator eine UV härtende Beschichtung für Leder, Kunstleder oder Kunststoff, die nach der Photopolymerisation den Ansprüchen hinsichtlich Knickechtheit bzw. Reibecktheit genügt.

20 Als Strahlenquellen zur Durchführung der Photopolymerisation können künstliche Strahler, deren Emission im Bereich von 2500 - 5000 Å, vorzugsweise 3000 - 4000 Å liegt, verwendet werden. Vorteilhaft sind Quecksilberdampf-, Xenon- und Wolfram-Lampen, insbesondere Quecksilberhochdruckstrahler.

25 In der Regel lassen sich Schichten der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte mit einer Dicke zwischen 1 µm und 0,1 mm (1 µm = 10⁻³ mm) in weniger als einer Sekunde zu einem Film aushärten, wenn sie mit dem Licht einer ca. 8 cm entfernten

Quecksilverhochdrucklampe, beispielsweise vom Typ HTQ-7 der Firma Philips, bestrahlt werden.

Werden Füllstoffe bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Harzmassen als UV-Licht-härtende Überzüge mitverwendet, so
5 ist deren Einsatz auf solche beschränkt, die durch ihr Absorptionsverhalten den Polymerisationsvorgang nicht unterdrücken. Beispielsweise können Talkum, Schwespat, Kreide, Gips, Kieselsäuren, Asbestmehle und Leichtspat als lichtdurchlässige Füllstoffe verwendet werden.

- 10 Erfolgt die Härtung durch thermische Initiatoren oder durch energiereiche Strahlung, z.B. Elektronenstrahlung oder γ -Strahlung, so sind prinzipiell alle Füllstoffe, Pigmente und Verstärkungsmaterialien, wie sie in der Lackchemie üblicherweise eingesetzt werden, verwendbar.
- 15 Das Auftragen der Überzugsmittel auf geeignete Substrate kann mittels in der Lackindustrie üblichen Methoden, wie Sprühen, Walzen, Rakeln, Drucken, Tauchen, Fluten, Streichen, Pinseln, erfolgen.

Geeignete Substrate sind Papier, Kartonagen, Leder, Holz,
20 Kunststoffe, Textilien, keramische Materialien, Metalle, vorzugsweise Kunststoff und Leder. Da die Überzugsmittel in Sekundenbruchteilen bis zu wenigen Sekunden zu Filmen mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften aushärten, ist es beispielsweise möglich, einen Beschichtungsvorgang
25 den in der Druckbranche üblichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten anzupassen.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind auch zur Herstellung von Photoreliefdruckplatten bzw. Photoresistmaterialien hervorragend geeignet.

Der verwendete Philips-HTQ-7-Strahler ist eine Quecksilber-
5 hochdrucklampe der Firma Philips.

In den folgenden Beispielen seien zur Verdeutlichung der Erfindung einige typische Ausführungsformen dargelegt. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozentgehalte beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders ver-
10 merkt.

Beispiel 1

Es wird ein urethangruppenhaltiges erfindungsgemäßes Acrylat hergestellt durch Umsetzung von 111 g Isophorondiisocyanat (0,5 Mol), mit 46,4 g Hydroxyäthylacrylat (0,4 Mol), 6,1 g
5 Thiodiglykol (0,05 Mol) und 134 g eines oxäthylierten Trimethylolpropans mit einer OH-Zahl 250 (Molgewicht 675).

Nach Vorlegen der gesamten Isocyanatmenge wird unter Kühlen und Rühren bei 40-50°C innerhalb von 2 Stunden das Thiodiglykol zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur von 60°C
10 nicht überschritten werden sollte. Anschließend wird unter Überleiten von Luft nach Zugabe von 0,1 g Zinnoctoat und 0,15 g Benzochinon bei 50-60°C unter Kühlen das Hydroxyäthylacrylat in der Weise eingetropft, daß die Temperatur 65°C nicht überschreitet. Nach Erreichen des NCO-Wertes von ca. 14 % (ca. 4 h)
15 wird das oxäthylierte Trimethylolpropan portionsweise zugegeben.

Es wird unter überleiten trockner Luft so lange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Wert 0,1 Gew.-% beträgt. Es entsteht ein farb- und geruchloses mittelviskoses Harz.

Vergleich 1

20 Es wird wie unter Beispiel 1 verfahren, jedoch mit der Änderung, daß statt 6,1 g Thiodiglykol 5,3 g Diäthylenglykol eingesetzt werden. Es resultiert ebenfalls ein farb- und geruchloses Harz, frei von chemisch gebundenem Schwefel, mit einem NCO-Gehalt von < 0,1 Gew.-%.

25 Vergleich 2

Es wird wie unter Beispiel 1 verfahren, jedoch mit der Änderung, daß statt 6,1 g Thiodiglykol 6,5 g N-Methyl-

diäthanolamin eingesetzt werden. Dieses Harz, frei von chemisch gebundenem Schwefel, ist äußerlich von den Harzen nach Beispiel 1 und Vergleich 1 nicht zu unterscheiden.

Anwendung

- 5 Es werden jeweils 50 Teile der Harze nach Beispiel 1 und den Vergleichen 1 und 2 mit 10 Teilen Äthylacetat und mit 1,5 Teilen α -Cyanoäthyl-benzoinäthyläther (Photoinitiator) versetzt und mit einem Rakel zu einem 200 μ m dicken Film auf einer Glasplatte ausgezogen. Nach dem Ablüften werden
- 10 die Filme auf einem Transportband mit regelbarer Bandgeschwindigkeit unter einem Philips HTQ 7-Brenner zu klebfreien Überzügen ausgehärtet. Die so ausgehärteten Filme wurden dann vorsichtig von der Glasplatte gelöst und ihre Bruchdehnung nach DIN 53 455 geprüft. Ergebnisse siehe
- 15 Tabelle 1.

T a b e l l e 1

	Reaktivität (Bandgeschwindigkeit m/Min.)	Bruchdehnung
Harz nach Beispiel 1	25	125
Harz nach Vergleich 1	10	80
Harz nach Vergleich 2	25	80

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Harz nach Beispiel 1 deutlich reaktiver als ein unmodifiziertes und wesentlich elastischer als ein nicht schwefel- bzw. ein stickstoffmodifiziertes Urethanacrylat ist.

5 Beispiel 2

Es wird ein präpolymeres Urethanacrylat gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Änderung, daß statt 6,1 g Thiodiglykol 22,4 g eines Polyesters aus Triäthylenglykol und Methylenbisthioglykolsäure (OH-Zahl: 250) eingesetzt
10 werden.

Vergleich 3

Es wird ein Harz analog Beispiel 1 hergestellt jedoch mit der Änderung, daß statt 6,1 g Thiodiglykol 20 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Triäthylenglykol (OH-Zahl:
15 280) eingesetzt werden.

Anwendung

Es erfolgt die gleiche Anwendung wie zum Beispiel 1.
Ergebnisse siehe Tabelle 2.

T a b e l l e 2

	Reaktivität (Bandgeschwindigkeit m/Min.)	Bruchdehnung %
Harz nach Beispiel 2	30	90
Harz nach Vergleich 3	10	40

Wie ersichtlich wirkt sich auch hier der Einbau von organisch gebundenem Schwefel positiv auf die Reaktivität und Elastizität aus.

Beispiel 3

- 5 35 g eines Bisepoxids auf Basis von Hexahydrophthalsäure-bisglycidylester (Epoxyäquivalentgewicht: 175) werden mit 40 g Laurylmercaptan bei 100°C umgesetzt.

Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet und kein freies SH mehr nachweisbar. Das Umsetzungsprodukt wird anschließend
10 mit 34,8 g Toluylendiisocyanat und dann mit 23 g Hydroxyäthylacrylat umgesetzt. Es resultiert ein Harz mit einem NCO-Gehalt < 0,1 Gew.-%.

Vergleich 4

- 35 g eines Bisepoxids auf Basis von Hexahydrophthalsäure-
15 bisglycidylester (Epoxyäquivalentgewicht: 175) werden mit 40 g Undecancarbonsäure bei 90 °C bis zur Säurezahl 0

umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt wird anschließend bei $t = 60^{\circ}\text{C}$ mit 34,8 g Toluylendiisocyanat und dann mit 23,0 g Hydroxyäthylacrylat umgesetzt. Es resultiert ein Harz mit einem NCO-Gehalt 0,1 Gew.-%. Im Vergleich 4 wurde anstelle des

5 C_{12} -Mercaptans in Beispiel 3 eine aliphatische, gesättigte C_{12} -Carbonsäure eingesetzt, da der entsprechende C_{12} -Alkohol (Laurylalkohol) unvollständig reagierte.

Anwendung

Es erfolgt die gleiche Anwendung wie zu den Beispielen

10 1 und 2. Ergebnisse siehe Tabelle 3.

T a b e l l e 3

	Reaktivität (Bandgeschwindigkeit m/Min.)	Bruchdehnung %
Harz nach Beispiel 3	5	130
Harz nach Vergleich 4	- x)	- x)

x) Film war trotz extrem langer Belichtungszeit noch stark klebrig.

Bei dieser Anwendung tritt der Vorteil der Schwefelmodifizierung deutlich hervor.

Beispiel 4

417 g Toluylendiisocyanat werden mit 36 g Thiodiglykol,
220 g Hydroxyäthylacrylat, 670 g eines äthoxylierten Tri-
methyloolpropans (OH-Zahl 250) in Gegenwart von 0,15 g
5 Zinnoctoat 8 Stunden bei 60 °C umgesetzt, bis der
NCO-Wert < 0,1 % beträgt. 500 g dieses Harzes werden mit
175 g eines Triacrylats von äthoxyliertem Trimethylool-
propan mit einer OH-Zahl von 550, 270 g Hydroxyäthylacrylat
50 g Benzophenon, 45 g Triäthanolamin sowie mit 20 g eines
10 handelsüblichen Alkydharzes aus Benzoesäure, 2-Äthylhexan-
säure, Phthalsäure, gesättigte, verzweigte synthetische C₁₈-
Carbonsäure, Trimethyloolpropan und Glycerin vermischt. Es
resultiert ein farbloses Bindemittel mit einer Viskosität
von 10 Poise bei t = 20°C.

15 Anwendung A

Ein gerauhtes Baumwollgewebe wurde in üblicher Weise nach
dem Umkehrverfahren über Trennpapier mit einer schwarz
eingefärbten Lösung eines handelsüblichen aromatischen
Polyesterpolyurethans beschichtet. Nach dem Trocknen und
20 Abziehen des Kunstleders wurde es auf einer Druckmaschine
mittels einer 48er Rasterwalze mit dem Bindemittel nach
Beispiel 5 bedruckt. Die Aushärtung erfolgte unter einem
Hannovia-Strahler (80 Watt/cm) mit einer Bandgeschwindig-
keit 20 m/Min. Es wurde eine lösungsmittelfeste kratz- und
25 reibfeste Oberfläche mit lackähnlichem Glanz erhalten.
Ein ähnliches Ergebnis wird erhalten, wenn man die Mischung
mittels eines 20 µ-Rillenrakels aufträgt und wie vorstehend
beschrieben weiterverfährt.

Anwendung B

Auf ein leicht geschliffenes in üblicher Weise mit 6 Gew.-%
synthetischen und vegetabilischen Gerbstoffen nachgegerbtes
Chromrindleder wurde eine übliche, rot eingefärbte Grundie-
5 rung aus einem weichen Polyacrylat-Binder (ca. 25 Shore A),
Albumin und einem mittelharten Butadien-Acrylnitrilbinder
(ca. 40 Shore A) aufgespritzt, getrocknet, gebügelt, ge-
prägt und dann die in Beispiel 4 genannte mit Essigsäure-
äthylester 1 : 1 verdünnte UV-Licht-härtbare Mischung
10 gleichmäßig aufgespritzt. Nach dem Aushärten (Polymerisieren)
mittels eines Hanovia-Strahlers wurde eine glänzende, reib-
und lösungsmittelfeste Appretur erhalten.

Beispiel 5

Es wird ein Polythioäther durch Selbstkondensation von
15 Thiodiglykol gemäß deutscher Patentschrift 1 039 232 mit
einer OH-Zahl von 350 hergestellt.

Es werden analog der Vorschrift von Beispiel 1 111 g
(0,5 Mol) Isophorondiisocyanat mit 46,4 g (0,4 Mol) Hy-
droxyäthylacrylat, 16 g des nach der deutschen Patentschrift
20 1 039 232 hergestellten Polythioäthers mit einer OH-Zahl von
350, sowie 84 g eines oxäthylierten Trimethylolpropans
mit einer OH-Zahl von 400, (MG 420) eingesetzt. Es resul-
tierte ein farbloses niedrig viskoses Harz.

100 g des Harzes nach Bsp. 6 werden mit 3 g Benzophenon und
25 2,5 g Triäthanolamin vermischt. Es wurde auf einer speziell
vorbehandelten Polyesterfolie ein 500 μ dicker Film gegossen.
Nach Abdecken des nassen Films mit einer sehr dünnen Kunststoff-

folie wurde durch ein Halbtonnegativ 90 Sekunden mit einer
Leuchtstoffröhre vom Typ TL-Ak (Firma Philips) belichtet. Nach
Beendigung der Belichtung wurden die unbelichteten Stellen
mit Äthylacetat abgewaschen und das entstandene Relief
5 10 Sekunden unter einem HTQ-7 Hochdruckstrahler nachbelichtet.
Es entstand ein Relief mit einem scharfen Bild.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbares Bindemittel bestehend aus einem Umsetzungsprodukt aus

5 A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats mit 2-3 Isocyanatgruppen pro Molekül,

B) 0-0,7 Grammäquivalenten OH eines Polyols mit mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül, frei von organisch gebundenem Schwefel,

10 C) 0,01-0,7 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylats mit 2-6 C-Atomen in der Alkylgruppe,

dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt zusätzlich

15 D) 0,01-0,3 Grammäquivalente OH eines Thio- oder Dithio- bzw. Thio- und Dithio- gruppen enthaltendes Polyols mit mindestens 2 OH- Gruppen pro Molekül

20 eingebaut enthält, die Summe der OH-Grammäquivalente B bis D 1-1,2 ist und der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel, herrührend aus den Thio- und Dithiogruppen, 0,01-10 Gew.-%, bezogen auf Bindemittel, beträgt.

2. Strahlenhärthbares Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente B ein aliphatisches, gesättigtes, 2 bis 6-wertiges Polyol mit einer OH-Zahl von 50 bis 1830 mg KOH/g Substanz ist oder das vorgenannte
- 5 Polyol darstellt, dessen aliphatische Kette eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Gruppen der Reihe Phenylen, Cyclohexylen, Oxy (-O-), Carboxylato, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ (-C-O-), Ureylen $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ (-NH-C-NH-) und Oxycarbonylamino $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ (-O-C-NH-) enthält oder Mischungen der Polyole und Komponente D
- 10 ein aliphatisches, gesättigtes 2 bis 4-wertiges Polyol mit einer OH-Zahl von 50 bis 920 mg KOH/g Substanz und mit einer oder mehreren Thiogruppen in der aliphatischen Kette bedeutet oder das vorgenannte Polyol, das in der aliphatischen Kette zusätzlich eine oder mehrere, gleiche
- 15 oder verschiedene Gruppen der Reihe Phenylen, Cyclohexylen, Oxy, Carboxylato, Ureylen und Oxycarbonylamino enthält.