

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 799**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/67** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07022587 .5**  
96 Fecha de presentación: **21.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1930357**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Isocianatos modificados con alofanato que contienen insaturación reactiva**

30 Prioridad:  
**04.12.2006 US 633242**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.08.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE LLC  
100 BAYER ROAD  
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:  
**Adkins, Rick L.**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 386 799 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCION**

Isocianatos modificados con alofanato que contienen insaturación reactiva

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato líquidas y a un procedimiento para la preparación de estas nuevas composiciones de diisocianato modificadas líquidas.

Los diisocianatos de difenilmetano modificados con alofanato y sus prepolímeros son conocidos y se encuentran descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 5.319.053, 5.319.054, 5.440.003, 5.663.272 y 5.686.042. La Patente de EE.UU. 5.319.053 divulga un procedimiento para la preparación de isocianatos MDI modificados con alofanato, líquidos, estables, y prepolímeros de estos isocianatos MDI modificados con alofanato. Este procedimiento comprende la reacción de una composición isómera MDI específica con un alcohol alifático que contiene entre 1 y 36 átomos de carbono, para proporcionar un MDI modificado con alofanato que tiene un contenido en grupos NCO de 12 a 32,5%.

La Patente de EE.UU. 5.319.054 describe un procedimiento para la producción de MDI modificado con dialofanato mediante la reacción del diuretano, que es el producto de reacción de un equivalente de un diisocianato con un equivalente de un alcohol alifático o un alcohol aromático, con 4,4'-MDI conteniendo aproximadamente 2 hasta aproximadamente 60% en peso del isómero 2,4 de MDI. Estos dialofanatos tienen contenidos en grupos NCO de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 30%.

La Patente EP 641.812 divulga el uso de prepolímeros MDI modificados con alofanato en RIM para automoción y aplicaciones para espumas rígidas. Es una característica distintiva de la invención el que el módulo de flexión de los productos RIM pueda incrementarse sin modificar la composición o el contenido del amplificador de la cadena.

El diisocianato de difenilmetano modificado con dialofanato, líquido, estable, es conocido y se encuentra descrito, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.686.042. Estos diisocianatos modificados con dialofanato se preparan a partir del diuretano de un alcohol y un diisocianato y MDI. El dialofanato o un prepolímero del mismo se divulga como que están siendo usados en un procedimiento RMI para producir elastómeros con módulo de flexión mejorado. Puesto que estos dialofanatos forman elastómeros con módulo de flexión mejorado, se requieren menores proporciones de amplificadores de cadena de rápida reacción para alcanzar una rigidez dada.

Los diisocianatos de difenilmetano modificados con alofanato, libres de uretano, son conocidos y se encuentran divulgados, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.567.793. Esta referencia divulga igualmente el uso de isocianatos modificados con alofanato, libres de uretano, en procedimientos RIM para mejorar el módulo de flexión de los elastómeros resultantes.

La Patente de EE.UU. 5.663.272 divulga prepolímeros MDI modificados con alofanato y su uso en procedimientos RMI para mejorar el módulo de flexión de los elastómeros resultantes. Estos MDI's modificados con alofanato se obtienen a partir de un monoisocianato con un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos OH para formar un uretano y, a continuación, conversión del uretano en alofanato mediante reacción con una mezcla isómera de MDI.

Los MDI's modificados con alofanato, diversos prepolímeros de los mismos y otras modificaciones de los mismos, pueden usarse en diversas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, calzado y espumas flexibles, tal como se conoce y describe, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 5.663.272, 5.821.275, 5.874.485 y 6.271.279.

Las ventajas de la presente invención proporcionan nuevos diisocianatos de difenilmetano modificados con alofanato que son líquidos estables al almacenamiento a temperatura ambiente. Estos alofanatos son más versátiles dado que contienen insaturación reactiva que permite mecanismos de reacción dual, es decir, mecanismos a base de isocianato y a base de radicales libres. Dichos diisocianatos de difenilmetano son adecuados para virtualmente cualquier procedimiento con poliuretano, tal como espuma de uretano y/o urea, elastómeros, uretanos termoplásticos, etc. Además, pueden usarse en reacciones del tipo de radicales libres, tales como las que implican la polimerización por radicales de monómeros reactivos tales como estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, etc.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, que tiene un contenido en grupos NCO de aproximadamente 9,5 hasta aproximadamente 32,3% en peso. Este diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato comprende el producto de reacción de:

(A) disisocianato de difenilmetano que comprende:

- (1) desde 0 hasta 6% en peso del isómero 2,2',
- (2) desde 0 hasta 76% en peso del isómero 2,4', y
- (3) desde 24 hasta 100% en peso del isómero 4,4',

en el que la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totaliza 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo; y

(B) al menos un compuesto alcohol etilénicamente insaturado, en la presencia de:

5 (C) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO-reactivos, seleccionado entre el grupo que consiste en 1,4-benzoquinona, fenotiazina y mezclas de los mismos, y

(D) al menos un catalizador de alofanato, seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetato de cinc, octoato estannoso, octoato de cinc y mezclas de los mismos.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato. Este procedimiento comprende (I) la reacción de (A) diisocianato de difenilmetano que comprende: (1) desde 0 hasta 6% en peso del isómero 2,2', (2) desde 0 hasta 76% en peso del isómero 2,4', y (3) desde 24 hasta 100% en peso del isómero 4,4', en el que la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totaliza 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo; y (B) al menos un compuesto alcohol etilénicamente insaturado, en la presencia de: (C) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO-reactivos, y (D) al menos un catalizador de alofanato, y (II) la adición de (E) un interruptor del catalizador a la mezcla de reacción en (I) una vez que el isocianato modificado con alofanato tiene el contenido en grupos NCO deseado.

Tal como se usa en la presente invención, el término líquido significa que el producto de diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato no precipita sólidos cuando se almacena a 25°C durante 3 meses.

Tal como se usa en la presente invención, el término "estable al almacenamiento" significa que el producto de diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato tiene hasta un 1% de cambio absoluto en el % de contenido en grupos NCO y hasta un 10% de cambio en la viscosidad cuando se almacena a 25°C durante 3 meses.

Los diisocianatos modificados con alofanato, líquidos, estables al almacenamiento, de la presente invención están típicamente caracterizados por un contenido en grupos NCO de al menos aproximadamente 9,5% de NCO, preferiblemente al menos aproximadamente 15% de NCO y más preferiblemente al menos aproximadamente 19% de NCO. Estos diisocianatos líquidos están igualmente típicamente caracterizados por un contenido en grupos NCO menor que o igual a aproximadamente 32,3% de NCO, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 29% de NCO y más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 26% de NCO. Los diisocianatos modificados líquidos pueden tener igualmente un contenido en grupos NCO que varía entre cualquier combinación de estos valores inferior y superior, inclusive. Por ejemplo, los diisocianatos líquidos pueden tener un contenido en grupos NCO de desde aproximadamente 9,5% en peso de NCO hasta aproximadamente 32,3% en peso de NCO, preferiblemente desde aproximadamente 15% en peso de NCO hasta aproximadamente 29% en peso de NCO y más preferiblemente desde aproximadamente 19% en peso de NCO hasta aproximadamente 26% en peso de NCO.

De acuerdo con la presente invención, los diisocianatos adecuados a usar como componente (A) en los diisocianatos modificados con alofanato de la invención, comprenden diisocianato de difenilmetano en el cual el isómero 2,2' está presente en una cantidad de desde 0 hasta 6% en peso, preferiblemente 0 hasta 3% en peso, y más preferiblemente 0 hasta 1% en peso; el isómero 2,4' está presente en una cantidad de 0 hasta 76% en peso, preferiblemente 0 hasta 17% en peso, y más preferiblemente 0 hasta 5% en peso; y el isómero 4,4' está presente en una cantidad de desde 24 hasta 100% en peso, preferiblemente 80 hasta 100% en peso, y más preferiblemente 94 hasta 100% en peso. Cuando se usan mezclas del isómero 2,2', el isómero 2,4' y el isómero 4,4' de difenilisocianato de difenilmetano, la suma de los %'s en peso de los isómeros individuales totaliza el 100% en peso del diisocianato de difenilmetano.

Los alcoholes etilénicamente insaturados adecuados para ser usados como componente (B) en los diisocianatos modificados con alofanato de la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen al menos uno, y preferiblemente únicamente un grupo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y un grupo hidroxilo. Los compuestos adecuados a ser usados como los alcoholes etilénicamente insaturados incluyen aquellos tales como, por ejemplo, acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialcoxi, metacrilatos de hidroxialcoxi, acrilatos de hidroxiarilo, metacrilatos de hidroxiarilo, monooleos insaturados etilénicamente aromáticamente-substituidos, isopropenil monooleos. Algunos ejemplos específicos de dichos compuestos para el componente (B) en la presente invención incluyen acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-butilo, acrilato de 2-hidroxi-pentilo, metacrilato de 2-hidroxi-pentilo, acrilato de 2-hidroxi-hexilo, metacrilato de 2-hidroxi-hexilo, acrilato de 2-hidroxi-octilo, metacrilato de 2-hidroxi-octilo, monoacrilato de dietileno glicol, monometacrilato de dietileno glicol, monoacrilato de dipropileno glicol, monometacrilato de dipropileno glicol, acrilato de 4-hidroxifenilo, metacrilato de 4-hidroxifenilo, acrilato de 2-hidroxifenilo, metacrilato de 2-hidroxifenilo, acrilato de 3-hidroxifenilo, metacrilato de 3-hidroxifenilo, alcohol cinnámico, isopropenilfenol, alcohol isopropilbencílico, alcoholes  $\alpha,\alpha$ -dimetil-m-isopropenilbencílicos, 4-hidroxicrotononitrilo, etc. Se prefiere que estos alcoholes etilénicamente insaturados tengan un peso molecular (promedio en número) de desde aproximadamente 69 hasta aproximadamente 1500. Los alcoholes etilénicamente insaturados preferidos a usar como componente (B) en la presente invención son metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, y alcohol cinnámico.

Los compuestos adecuados a usar como componente (C), el radical inhibidor, de acuerdo con la presente invención, están seleccionados entre el grupo que consiste en 1,4-benzoquinona, fenotiazina y mezclas de los mismos.

5 El catalizador de alofanato adecuado a usar como componente (D) de acuerdo con la presente invención, está seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetato de cinc (ZnAcAc), octoato estannoso, octoato de cinc y mezclas de los mismos. Un catalizador preferido es acetilacetato de cinc (ZnAcAc). Además, el catalizador está típicamente presente en una cantidad que varía desde 25 hasta 200 ppm, en base al peso de (A), el componente isocianato.

10 Los diisocianatos de difenilmetano modificados con alofano de la presente invención, se preparan de acuerdo con procesos y procedimientos conocidos. Dichos procedimientos incluyen, por ejemplo, los descritos en las Patentes de EE.UU. 5.319.053, 5.319.054, 5.610.260, y la Solicitud Publicada de EE.UU. 20060084776, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente invención por referencia.

15 Los interruptores del catalizador adecuados a usar en el procedimiento de la presente invención, incluyen compuestos tales como, por ejemplo, cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, fosfato de di(2-etilhexilo), etc. El cloruro de benzoilo es un interruptor preferido. Cuando está presente, el interruptor típicamente se agrega en una cantidad que es igual a aproximadamente el doble del peso del catalizador de alofanato.

20 Los isocianatos modificados con alofanato, líquidos, que contienen insaturación reactiva, son adecuados, por supuesto, para la preparación de poliuretanos mediante procedimientos conocidos tal como los descritos en la técnica. Estos isocianatos modificados con alofanato, líquidos, que contienen insaturación reactiva, ofrecen igualmente las ventajas de versatilidad incrementada, dado que contienen insaturación reactiva que permite mecanismos de reacción dual, es decir, mecanismos a base de isocianato y a base de radicales libres. Además, los isocianatos modificados con alofanato, líquidos, descritos en la presente invención pueden usarse para preparar nuevos macrómeros que contienen insaturación etilénica y, en consecuencia, son útiles en la preparación de nuevos estabilizadores preformados y en la preparación de nuevos polioles polímeros. Estos macrómeros y otros productos relacionados no son el sujeto de la presente solicitud, pero se encuentran descritos en la Solicitud de EE.UU. Número de Serie 25 11/633.401 del mismo titular (Número de Expediente del Agente PO-8911/MD-05-083) presentada en la United States Patent and Trademark Office el 4 de Diciembre de 2006, es decir, el mismo día que la presente solicitud.

30 Los ejemplos siguientes ilustran detalles adicionales para la preparación y uso de las composiciones de la presente invención. La invención, la cual se establece en la divulgación precedente, no está limitada ni en el espíritu ni en el ámbito por estos ejemplos. Los expertos en la técnica comprenderán fácilmente que pueden usarse variaciones conocidas de las condiciones y procesos de los procedimientos de preparación siguientes para preparar estas composiciones. Salvo que se indique lo contrario, todas las temperaturas están en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

### Ejemplos

En los ejemplos de trabajo se usaron los componentes siguientes.

35	<u>Isocianato A:</u>	diisocianato de 4,4-difenilmetano con un contenido en grupos NCO de aproximadamente 33,6%
	<u>HEMA:</u>	metacrilato de 2-hidroxietilo, un alcohol etilénicamente insaturado
	<u>Inhibidor A:</u>	2,6-terc-butil-4-metilfenol (comúnmente denominado como BHT)
	<u>Inhibidor B:</u>	1,4-benzoquinona
40	<u>Catalizador A:</u>	acetilacetato de cinc (ZnAcAc)
	<u>Interruptor del catalizador:</u>	cloruro de benzoilo

**Ejemplo 1 (Comparativo):** Este ejemplo ilustra la importancia de los inhibidores apropiados para un alofanato MDI líquido, estable

45 Se agregó metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, 28 g) a una mezcla de Isocianato A (301,7 g) e Inhibidor A (0,5 g) a 60°C bajo nitrógeno. La solución se dejó que se volviera exotérmica hasta 86°C y se agitó durante 30 minutos. Se agregó Catalizador A (ZnAcAc, 0,056 g) a la mezcla, seguido de calentamiento a 90°C durante 1 hora. La solución se enfrió a 65°C, y se agregó Interruptor del catalizador (0,13 g) para desactivar el catalizador. Se obtuvo un líquido de color amarillo claro que tenía un contenido en grupos NCO de 27,2%. Tras dejarlo reposar durante una noche, el producto resultante solidificó.

50 **Ejemplo 2:**

Se agregó HEMA (20 g) a una mezcla de Isocianato A (250 g) e Inhibidor B (0,08 g) a 60°C bajo nitrógeno. La solución se calentó a 60°C durante 75 minutos. Se agregó Catalizador A (0,04 g) y la solución de reacción se calentó a

90°C durante 75 minutos. Después de enfriamiento a 60°C, se agregó Interruptor del catalizador (0,08 g), proporcionando un producto líquido de color amarillo que tenía un contenido en grupos NCO de 26%. Este producto se mantuvo líquido durante 15 meses, sin formación de sólidos visibles.

**Ejemplo 3:**

- 5 Se agregó HEMA (30 g) a una mezcla de Isocianato A (250 g) e Inhibidor B (0,16 g) a 60°C bajo nitrógeno. La solución se calentó a 60°C durante 75 minutos. Se agregó Catalizador A (0,04 g) y la solución de reacción se calentó a 90°C durante 75 minutos. Después de enfriamiento a 60°C, se agregó Interruptor del catalizador (0,08 g), proporcionando un líquido de color amarillo estable al almacenamiento con un contenido en grupos NCO de 22,6%. Este producto se mantuvo líquido durante 15 meses, sin formación de sólidos visibles.

10 **Ejemplo 4:**

Se agregó HEMA (80 g) a una mezcla de Isocianato A (500 g) e Inhibidor B (0,4 g) a 60°C bajo nitrógeno. La solución se calentó a 60°C durante 75 minutos. Se agregó Catalizador A (0,08 g) y la solución de reacción se calentó a 90°C durante 75 minutos. Después de enfriamiento a 60°C, se agregó Interruptor del catalizador (0,16 g), proporcionando un líquido de color amarillo estable al almacenamiento con un contenido en grupos NCO de 20,0%.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, que tiene un contenido en grupos NCO de aproximadamente 9,5 hasta aproximadamente 32,3% en peso, y que comprende el producto de reacción de:

5 (A) disisocianato de difenilmetano que comprende:

(1) desde 0 hasta 6% en peso del isómero 2,2',

(2) desde 0 hasta 76% en peso del isómero 2,4', y

(3) desde 24 hasta 100% en peso del isómero 4,4',

10 en el que la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totaliza 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo;

y

(B) al menos un compuesto alcohol etilénicamente insaturado, en la presencia de:

(C) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO-reactivos, seleccionado entre el grupo que consiste en 1,4-benzoquinona, fenotiazina y mezclas de los mismos, y

15 (D) al menos un catalizador de alofanato, seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetato de cinc, octoato estannoso, octoato de cinc y mezclas de los mismos.

2. El diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, de la reivindicación 1, que está **caracterizado por** un contenido en grupos NCO de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 29% en peso.

20 3. El diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, de la reivindicación 1, en el que el componente (A) comprende diisocianato de difenilmetano que comprende: (1) desde 0 hasta 3% en peso del isómero 2,2', (2) desde 0 hasta 17% en peso del isómero 2,4', y (3) desde 80 hasta 100% en peso del isómero 4,4', con la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totalizando 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo.

25 4. El diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, de la reivindicación 1, en el que (B) dicho alcohol etilénicamente insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialcoxi, metacrilatos de hidroxialcoxi, acrilatos de hidroxiarilo, metacrilatos de hidroxiarilo, monooles insaturados etilénicamente aromático-sustituidos, isopropenilfenil monooles, 4-hidroxi crotonilo y mezclas de los mismos.

30 5. El diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, de la reivindicación 3, en el que el componente (A) comprende diisocianato de difenilmetano que comprende: (1) desde 0 hasta 1% en peso del isómero 2,2', (2) desde 0 hasta 5% en peso del isómero 2,4', y (3) desde 94 hasta 100% en peso del isómero 4,4', con la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totalizando 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo.

6. El diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, de la reivindicación 1, en el que (B) dicho compuesto alcohol etilénicamente insaturado tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 69 hasta 1500.

35 7. Un procedimiento para la preparación de un diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, que tiene un contenido en grupos NCO de aproximadamente 9,5 hasta aproximadamente 32,3% en peso, que comprende:

(I) la reacción de

(A) disisocianato de difenilmetano que comprende:

40 (1) desde 0 hasta 6% en peso del isómero 2,2',

(2) desde 0 hasta 76% en peso del isómero 2,4',

y

(3) desde 24 hasta 100% en peso del isómero 4,4',

45 en el que la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totaliza 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo;

y

(B) al menos un compuesto alcohol etilénicamente insaturado, en la presencia de:

(C) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO-reactivos, seleccionado entre el grupo que consiste en 1,4-benzoquinona, fenotiazina y mezclas de los mismos,

y

5 (D) al menos un catalizador de alofanato, seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetato de cinc, octoato estannoso, octoato de cinc y mezclas de los mismos,

y

(II) la adición de

(E) un interruptor del catalizador,

10 a la mezcla de reacción en (I), una vez que el isocianato modificado con alofanato tiene el contenido en grupos NCO deseado.

**8.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el diisocianato modificado con alofanato, líquido, estable al almacenamiento, tiene un contenido en grupos NCO de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 29% en peso,

15 **9.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el componente (A) comprende diisocianato de difenilmetano que comprende: (1) desde 0 hasta 3% en peso del isómero 2,2', (2) desde 0 hasta 17% en peso del isómero 2,4', y (3) desde 80 hasta 100% en peso del isómero 4,4', con la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totalizando 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo.

20 **10.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que (B) dicho alcohol etilénicamente insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialcoxilo, metacrilatos de hidroxialcoxi, acrilatos de hidroxiarilo, metacrilatos de hidroxiarilo, monooles insaturados etilénicamente aromático-substituidos, isopropenilfenil monooles, 4-hidroxi crotonilo y mezclas de los mismos.

**11.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que (E) dicho interruptor comprende un aditivo ácido.

25 **12.** El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el componente (A) comprende diisocianato de difenilmetano que comprende: (1) desde 0 hasta 1% en peso del isómero 2,2', (2) desde 0 hasta 5% en peso del isómero 2,4', y (3) desde 94 hasta 100% en peso del isómero 4,4', con la suma de los %'s en peso de (1), (2) y (3) totalizando 100% en peso de (A) el diisocianato de difenilmetilo.

**13.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que (B) dicho compuesto alcohol etilénicamente insaturado tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 69 hasta 1500.