

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 611**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2007 PCT/EP2007/057356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2008 WO08009669**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2007 E 07787622 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2046858**

54 Título: **Método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina**

30 Prioridad:

21.07.2006 US 459159

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SAVINO, THOMAS G. y
LEBEDINSKI, NIKOLAY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 627 611 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).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina que tiene estabilidad y tolerancia a la baja temperatura aumentadas.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Las composiciones de poliisocianato que incluyen una alta concentración de diisocianato de difenilmetano ("MDI"), particularmente 4,4'-MDI, son útiles para diversas aplicaciones de poliuretano celulares y no celulares. Sin embargo, una alta concentración de 4,4'-MDI a menudo supone un único problema de procesamiento debido a que el 4,4'-MDI es normalmente un material sólido a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25°C. Por tanto, el material tiene que fundirse y mantenerse con el fin de ser útil como líquido y usarse en las aplicaciones de poliuretano celulares y no celulares.

15 Desafortunadamente, se conoce que las composiciones de MDI que tienen niveles relativamente altos de 4,4'-MDI también tienen una vida útil limitada debido a la formación de difenilmetano-uretdiona, denominado de otro modo en el presente documento como uretdiona. Con el tiempo, la uretdiona sigue formándose en las composiciones de MDI que contienen 4,4'-MDI. Puesto que la uretdiona tiene solubilidad limitada en la mayoría de las composiciones de MDI, tenderá a precipitar como un sólido. Por ejemplo, las composiciones de 4,4'-MDI puro mantenidas a aproximadamente 43°C durante 14 días han mostrado concentraciones de uretdiona por encima de la concentración de saturación generalmente aceptable de aproximadamente el 0,45%, dando como resultado la precipitación de uretdiona de la disolución como sólidos blancos insolubles. La formación de altas concentraciones de uretdiona hace que las composiciones de MDI sustancialmente sean inútiles en muchas aplicaciones de poliuretano celulares y no celulares.

25 El precipitado de uretdiona sustancialmente insoluble también produce problemas con el equipo de procesamiento. Específicamente, el precipitado obstruye el equipo de procesamiento, lo que requiere que se detenga el procesamiento. El equipo de procesamiento debe retirarse entonces del servicio y limpiarse. Incluso después de que se limpie el equipo de procesamiento, el precipitado se formará finalmente y continuará obstruyendo el equipo de procesamiento como consecuencia del cual se necesita servicio adicional. Alternativamente, el precipitado puede filtrarse de la composición. Sin embargo, se requiere equipo de filtrado adicional y la retirada del precipitado sigue siendo un problema persistente.

35 De manera interesante, la reacción de formación de uretdiona depende tanto de la temperatura como de la fase. Por ejemplo, a medida que la temperatura de una composición de 4,4'-MDI aumenta por encima de aproximadamente 43°C, aumenta la velocidad de formación de uretdiona. Además, la velocidad de formación de uretdiona se acelera cuando el MDI está en estado sólido en comparación con una composición líquida a 43°C, atribuyéndose tal formación generalmente a la alineación de los grupos isocianato en la estructura reticular cristalina. Cuando la temperatura de 4,4'-MDI líquido disminuye y se aproxima al punto de fusión de aproximadamente 39 a 40°C, empieza a formarse 4,4'-MDI sólido. Junto con la formación de 4,4'-MDI sólido, se forma rápidamente precipitado de uretdiona insoluble, de modo que incluso cuando la temperatura aumenta posteriormente por encima de 43°C, siguen quedando partículas de uretdiona sólidas, haciendo que el producto sea inútil para la mayoría de las aplicaciones de poliuretano celulares y no celulares.

45 En vista de la dependencia de la temperatura y fase de formación de uretdiona, las composiciones que contienen grandes cantidades de 4,4'-MDI se mantienen en estado líquido que no tiene sólidos a una temperatura de aproximadamente 45°C para minimizar la formación de uretdiona. Sin embargo, este estado líquido libre de sólidos deseado es difícil y costoso de mantener y mientras que esto retrasa temporalmente la aparición de precipitado insoluble; todavía se sigue formando uretdiona a una determinada velocidad. Finalmente la concentración de uretdiona excede el punto de saturación y los sólidos de uretdiona insolubles se precipitan de la disolución.

Sumario de la invención

50 La presente invención proporciona un método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina que tiene tolerancia a la baja temperatura aumentada. El método comprende proporcionar una primera composición de poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato y que comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato a una temperatura de desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 115°C y en presencia de un catalizador de modo que los grupos

isocianato forman carbodiimidias para la formación de uretonimina y oligómeros de uretonimina. La reacción de la primera composición de poliisocianato se extingue con un agente de extinción para producir una composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde aproximadamente 21,0 hasta aproximadamente 26,0. La composición intermedia se combina con una segunda composición de isocianato para formar una composición de isocianato modificada por uretonimina estable.

La presente invención proporciona una composición de isocianato modificada por uretonimina tolerante a la baja temperatura que tiene estabilidad a largo plazo mejorada como resultado de la composición intermedia que logra un valor de isocianato intermedio deseado. La composición de isocianato modificada por uretonimina puede almacenarse a temperaturas menores de aproximadamente 45°C mientras sigue siendo un líquido y mientras sigue teniendo una tendencia reducida a precipitar uretdiona como sólidos insolubles. Adicionalmente, la composición de isocianato modificada por uretonimina muestra estabilidad de almacenamiento a largo plazo mejorada como resultado de formar cantidades menores de uretdiona. Además, la composición de isocianato modificada por uretonimina puede quedar libre de sólidos cuando se almacena a aproximadamente 45°C y es menos probable que forme sólidos dando como resultado de este modo que la composición de isocianato modificada por uretonimina sea más estable.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas de la presente invención se apreciarán fácilmente, ya que las mismas se entienden mejor con referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con los dibujos adjuntos en los que:

la figura 1 es una gráfica de un perfil de cromatografía de permeación en gel (GPC) de una composición intermedia formada según la invención sujeto;

la figura 2 es una gráfica de un perfil de GPC de una composición intermedia formada según un ejemplo comparativo;

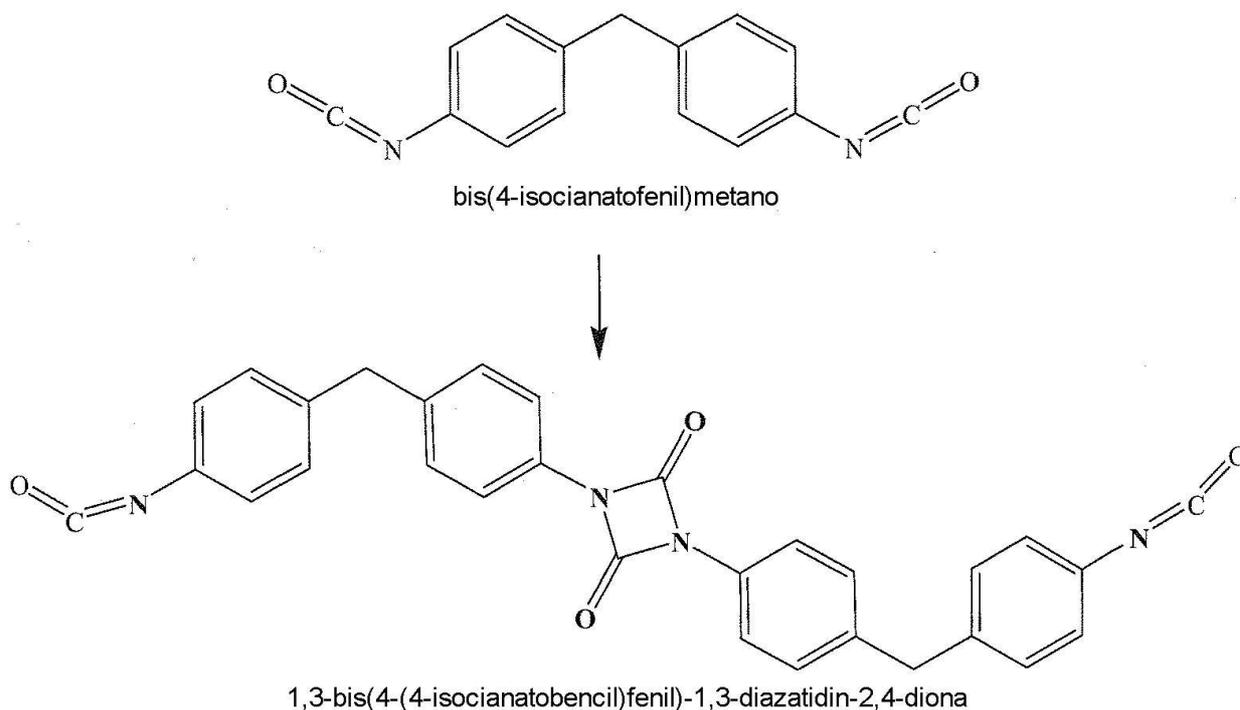
la figura 3 es una gráfica de la razón de uretonimina frente al valor de isocianato intermedio de la composición intermedia para la invención sujeto; y

la figura 4 es una gráfica de estabilidad de la composición de isocianato modificada por uretonimina frente al valor de isocianato intermedio de la composición intermedia.

Descripción detallada de la invención

Se da a conocer un método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina que tiene tolerancia a la baja temperatura aumentada. El método de producción de la composición de isocianato modificada por uretonimina incluye la etapa de proporcionar una primera composición de poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato y que comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), que también se denomina bis(4-isocianatofenil)metano o diisocianato de 4,4'-metilendifenilo. El 4,4'-MDI está presente en una cantidad de desde aproximadamente 85 hasta menos de 99 partes en peso basado en 100 partes en peso de la composición de poliisocianato. Preferiblemente, el 4,4'-MDI está presente en una cantidad de desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 99 partes en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 95 hasta aproximadamente 99 partes en peso, todo basado en 100 partes en peso de la primera composición de poliisocianato. Tal como se usa en el presente documento, los términos "composición de isocianato" y "composición" pretenden referirse a la composición de isocianato modificada por uretonimina.

Tal como entenderán los expertos habituales en la técnica, 4,4'-MDI es normalmente un sólido a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25°C. El 4,4'-MDI, por tanto, tiene que fundirse y mantenerse a aproximadamente 45°C con el fin de ser útil como líquido. Además, el 4,4'-MDI líquido reacciona para formar subproductos indeseables cuando se almacena durante un periodo de tiempo. Esto es particularmente cierto cuando grandes cantidades de 4,4'-MDI se almacenan en tanques de almacenamiento o bien en exteriores o bien en interiores. La difenilmetano-uretdiona, o uretdiona, se forma a partir de la dimerización de dos moléculas de 4,4'-MDI y se muestra a continuación como 1,3-bis(4-(4-isocianatobencil)fenil)-1,3-diazetidina-2,4-diona. La difenilmetano-uretdiona también puede reaccionar con otra molécula de 4,4'-MDI para formar una uretdiona oligomérica. Se pretende que el término "uretdiona" pueda incluir uretdiona oligomérica y mezclas de las mismas.



La uretdiona o uretdiona oligomérica se precipita de la primera composición de poliisocianato como sólido blanco. La formación de la uretdiona es generalmente irreversible a temperaturas inferiores y una vez se forma la uretdiona, la presencia de la uretdiona produce diversos problemas de procesamiento que pueden requerir filtración. Por ejemplo, el equipo de procesamiento tal como bombas se obstruyen por los sólidos de uretdiona, que requiere tiempo de parada y limpieza para retirar la uretdiona de las bombas. Además, la uretdiona puede precipitarse del 4,4'-MDI líquido si la temperatura cae muy por debajo de 40°C.

Generalmente, además del 4,4'-MDI, la primera composición de poliisocianato puede comprender también 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, MDI polimérico, y otros isómeros. Los isómeros de 2,4'-MDI y 2,2'-MDI son menos reactivos que el 4,4'-MDI y cuando se combinan con 4,4'-MDI en determinadas razones proporcionan composiciones que son líquidas a temperatura ambiente. Se conoce previamente añadir pequeñas cantidades del 2,4'-MDI y el 2,2'-MDI al 4,4'-MDI para mejorar la estabilidad de la primera composición de poliisocianato. Por ejemplo, el 4,4'-MDI comercialmente puro tiene aproximadamente 98 partes en peso de 4,4'-MDI y hasta 2 partes en peso de 2,4'-MDI. La presente invención proporciona el 2,4'-MDI presente en una cantidad de mayor de 1 a aproximadamente 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la primera composición de poliisocianato. Preferiblemente, el 2,4'-MDI está presente en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 partes en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 partes en peso, todo basado en 100 partes en peso de la primera composición de poliisocianato.

Para formar la composición de isocianato modificada por uretonimina, la primera composición de poliisocianato se hace reaccionar a una temperatura de desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 115°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 110°C. Lo más preferiblemente, la temperatura de la reacción debe mantenerse a aproximadamente 105°C para ayudar a garantizar un nivel inferior de uretdiona en el producto final. Si la temperatura de la reacción supera 115°C, estarán presentes cantidades mayores de uretdiona en el producto, dando como resultado una mayor tendencia de la uretdiona a precipitar como sólidos blancos insolubles durante el manejo, transporte o almacenamiento a largo plazo. La temperatura de la primera composición de poliisocianato puede aumentarse usando técnicas convencionales, tales como baños térmicos, hornos, quemadores, etc.

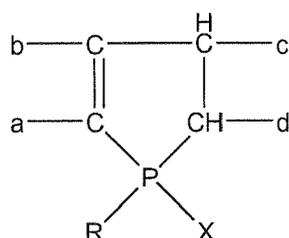
Disminuir la temperatura de la reacción también ralentiza la velocidad de reacción para la formación de carbodiimida así como la formación de uretonimina. Una lenta velocidad de reacción puede conducir a tiempos de reacción largos, lo que da como resultado la formación de cantidades mayores de uretdiona indeseable. Para lograr los resultados deseados para la composición de isocianato modificada por uretonimina, se aumenta la velocidad de reacción mientras se mantiene la temperatura entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 115°C.

La primera composición de poliisocianato también se hace reaccionar en presencia de un catalizador de modo que los grupos isocianato de MDI reaccionen para formar en primer lugar carbodiimidas. El catalizador está presente en cantidades de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 500 partes por millón. La cantidad de catalizador

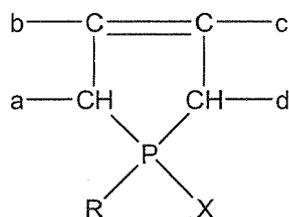
depende de la temperatura de reacción de modo que la temperatura de reacción se mantenga cerca de la temperatura de reacción deseada y que la reacción se produce en una cantidad de tiempo deseada. Preferiblemente, el catalizador está presente en una cantidad de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes por millón. Como aprecian los expertos habituales en la técnica, el catalizador puede participar en la reacción y puede quedar también en la composición de isocianato modificada por uretonimina. Alternativamente, el catalizador puede retirarse o filtrarse. El catalizador cataliza la formación de las carbodiimidias y no interacciona sustancialmente con la reacción de las carbodiimidias y la primera composición de poliisocianato o las uretoniminas.

Las composiciones modificadas por uretonimina de la presente invención pueden prepararse usando cualquiera de los compuestos que promueven las carbodiimidias conocidos como catalizador. El catalizador se selecciona del grupo de fosfoleno, óxido de fosfoleno, fosfolidina, óxido de fosfolidina, ésteres de fosfato, óxidos de fosfina y mezclas de los mismos. Un ejemplo de una fosfolidina incluye 1-fenilfosfolidina y un ejemplo de un óxido de fosfolidina incluye 1-óxido de 1-fenil-fosfolidina. Otros catalizadores adecuados incluyen ésteres de fosfato, tales como trietilfosfato, y óxidos de fosfina, tales como óxido de tributilfosfina.

Catalizadores preferidos son óxidos de fosfoleno y más preferidos son 1-óxidos de fosfoleno que tienen la siguiente fórmula:



O la fórmula isomérica



en la que a, b, c y d se seleccionan cada una de uno de hidrógeno o hidrocarbilo desde 1 hasta 12 átomos de carbono inclusive, R se selecciona de uno de alquilo o arilo inferior y X se selecciona de uno de oxígeno o azufre.

Compuestos representativos dentro de esta clase de catalizadores son 1-óxido de 3-metil-1-fenil-3-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-metil-3-fosfoleno, 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-3-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-fenil-3-fosfoleno y 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno. Además, pueden emplearse en la invención sujetos catalizadores unidos a los polímeros, y especialmente óxidos de fosfoleno unidos a los polímeros.

Además, los cocatalizadores pueden usarse también para garantizar la temperatura y el tiempo de reacción deseados. Debe apreciarse que el cocatalizador aumenta la velocidad de reacción y funciona como catalizador, sin embargo, el cocatalizador puede no ser normalmente un catalizador. En otras palabras, el cocatalizador puede catalizar la reacción en presencia del catalizador y no catalizar la reacción si el catalizador no está presente. El cocatalizador se añade en una cantidad de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 1500 partes por millón, preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1250, más preferiblemente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 1000 partes por millón. Debe apreciarse además que el cocatalizador puede seleccionarse de catalizadores típicos bien conocidos por los expertos en la técnica. El cocatalizador es preferiblemente un fosfito, compuesto por grupos alifáticos, aromáticos o mezcla de alifáticos y aromáticos. Los ejemplos de cocatalizadores preferidos incluyen trifenilfosfito, tributilfosfito, fenildiisodecilfosfito, y difenilisodecilfosfito.

Además, los antioxidantes de fenol impedidos y especialmente antioxidantes fenólicos impedidos 2,6-di-terc-butil, pueden estar presentes en la primera composición de poliisocianato. Los ejemplos de antioxidantes fenólicos incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, también conocido como BHT, y 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoato, disponible comercialmente como Irganox® 1076. Los antioxidantes fenólicos impedidos se usan normalmente como estabilizadores para primeras composiciones de poliisocianato comerciales, y por tanto pueden estar presentes

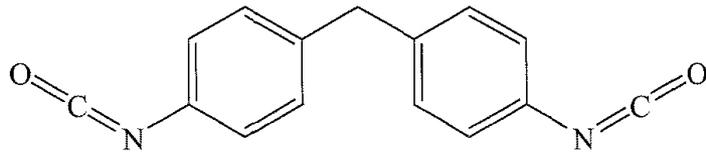
cuando se emplean en la formación de la composición de isocianato modificada por uretonimina de la invención sujeto. Si los antioxidantes fenólicos impedidos no están presentes en la primera composición de poliisocianato, entonces pueden añadirse también antes o después de la reacción para formar carbodiimida, uretonimina y oligómeros de uretonimina.

5 Los expertos habituales en la técnica deben apreciar que solo una parte de los grupos isocianato pueden reaccionar para formar las carbodiimidadas, sin embargo, todos los grupos isocianato pueden reaccionar. Las carbodiimidadas pueden reaccionar entonces adicionalmente con los grupos isocianato de MDI sin reaccionar para formar uretonimina.

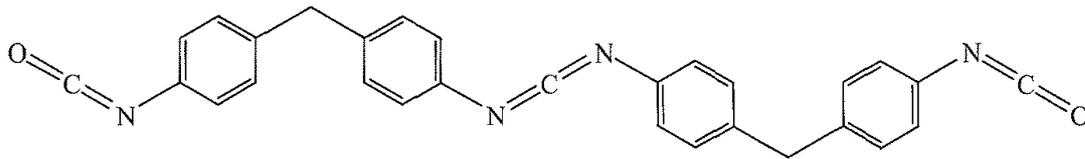
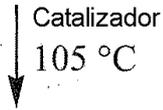
10 Alternativamente, la carbodiimide puede reaccionar también con el grupo isocianato de otra molécula de uretonimina en vez de con MDI sin reaccionar, para formar oligómeros de uretonimina de mayor peso molecular. Por claridad, el término "uretonimina" pretende significar oligómero de uretonimina de seis anillos con 3 funcionalidades puesto que hay un único grupo uretonimina, tal como se muestra a continuación. Adicionalmente, "oligómeros de uretonimina" pretende significar más de 3 grupos funcionales, que tienen más de un único grupo uretonimina, tal como se muestra a continuación.

15 Además de reaccionar con MDI, pueden reaccionar con el MDI mono-, di-, tri-, tetra-isocianatos y otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de monoisocianatos adecuados incluyen isocianatos de fenilo y isocianato de ciclohexilo. Los ejemplos de diisocianatos adecuados incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, mezclas de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno (e isómeros), diisocianato de isofoforona, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 1,5 diisocianato de naftaleno, 2,4-diisocianato de 1-metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilmetano y diisocianato de tetrametilxilileno. Los ejemplos de triisocianatos adecuados incluyen 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano y 2,4,6-triisocianato de tolueno. Los ejemplos de tetraisocianatos adecuados incluyen 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano y los ejemplos de poliisocianatos poliméricos adecuados incluyen poliisocianato de polimetileno-polifenileno.

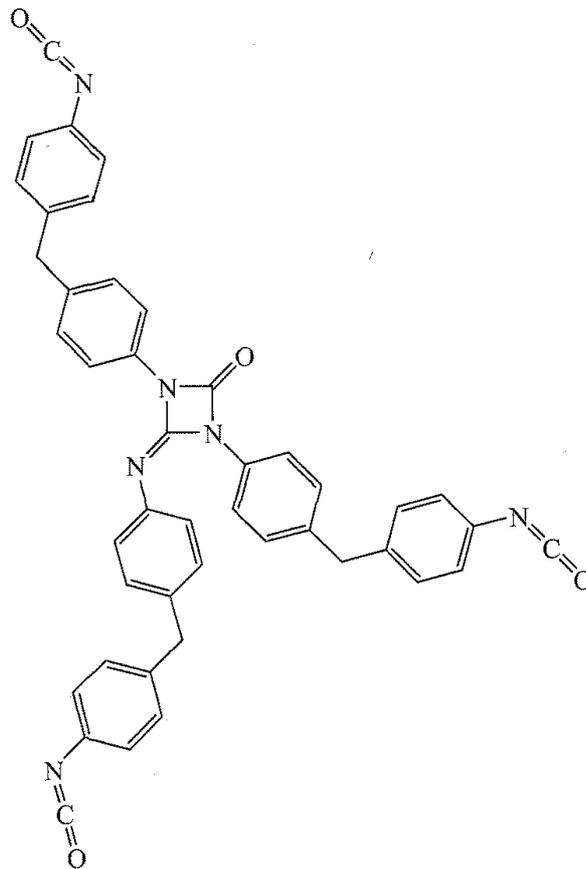
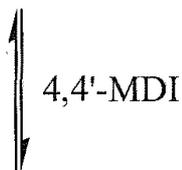
30 Las uretoniminas formadas en la reacción son una mezcla que incluye uretonimina de seis anillos con 3 funcionalidades, uretonimina de diez anillos con 4 funcionalidades y uretonimina de catorce anillos con 5 funcionalidades. Una posible reacción del 4,4'-MDI en presencia del catalizador se muestra a continuación, que da como resultado la formación del oligómero de seis anillos con 3 funcionalidades, 1,3- bis(4-(4-isocianatobencil)fenil)-4-(4-(4-isocianatobencil)fenilimino)-1,3-diazetidina-2-ona. La primera etapa en esta reacción es la formación de un producto intermedio de carbodiimida, N,N'-metanodiilidenbis-4-(4-isocianatobencil)anilina a partir de dos moléculas de 4,4'-MDI. La carbodiimida puede reaccionar además con otra molécula de 4,4'-MDI para formar una uretonimina de seis anillos con 3 funcionalidades.



bis(4-isocianatofenil)metano



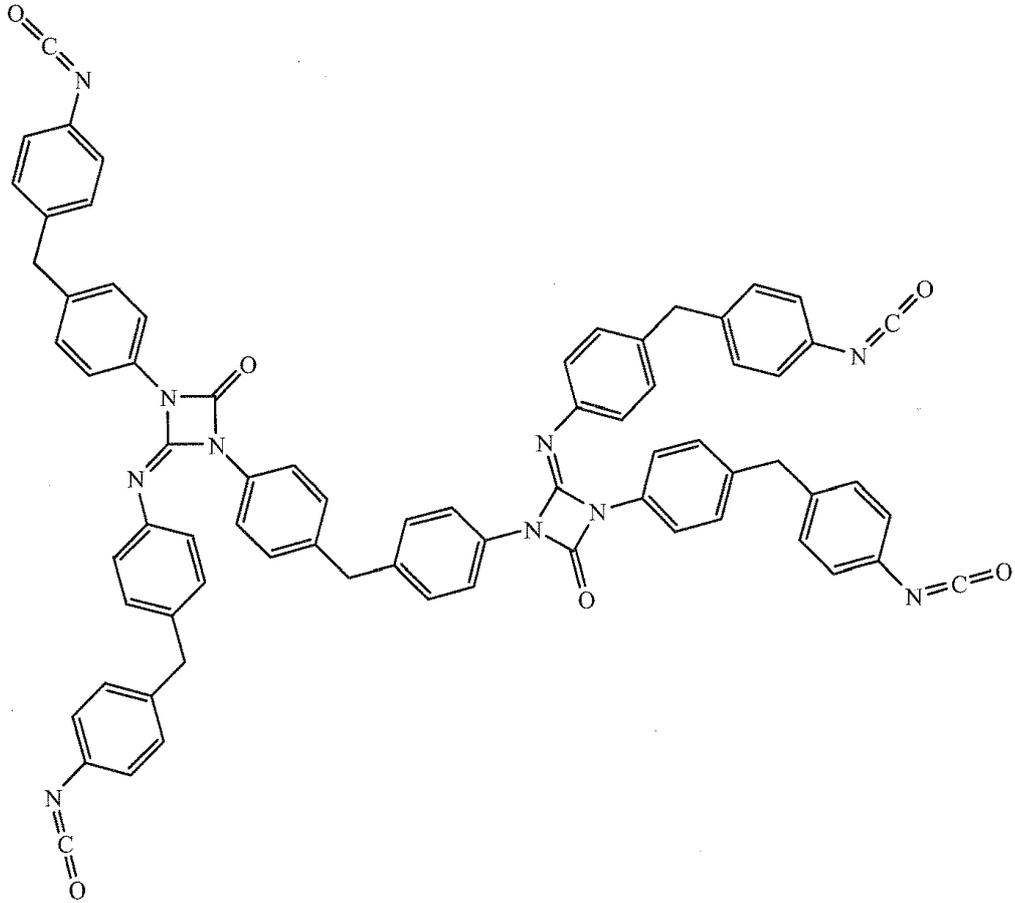
N,N'-metanodiilidenbis(4-(isocianatobencil)anilina)



1,3- bis(4-(4-isocianatobencil)fenil)-4-(4-(4-isocianatobencil)fenil)imino-1,3-diazetidina-2-ona

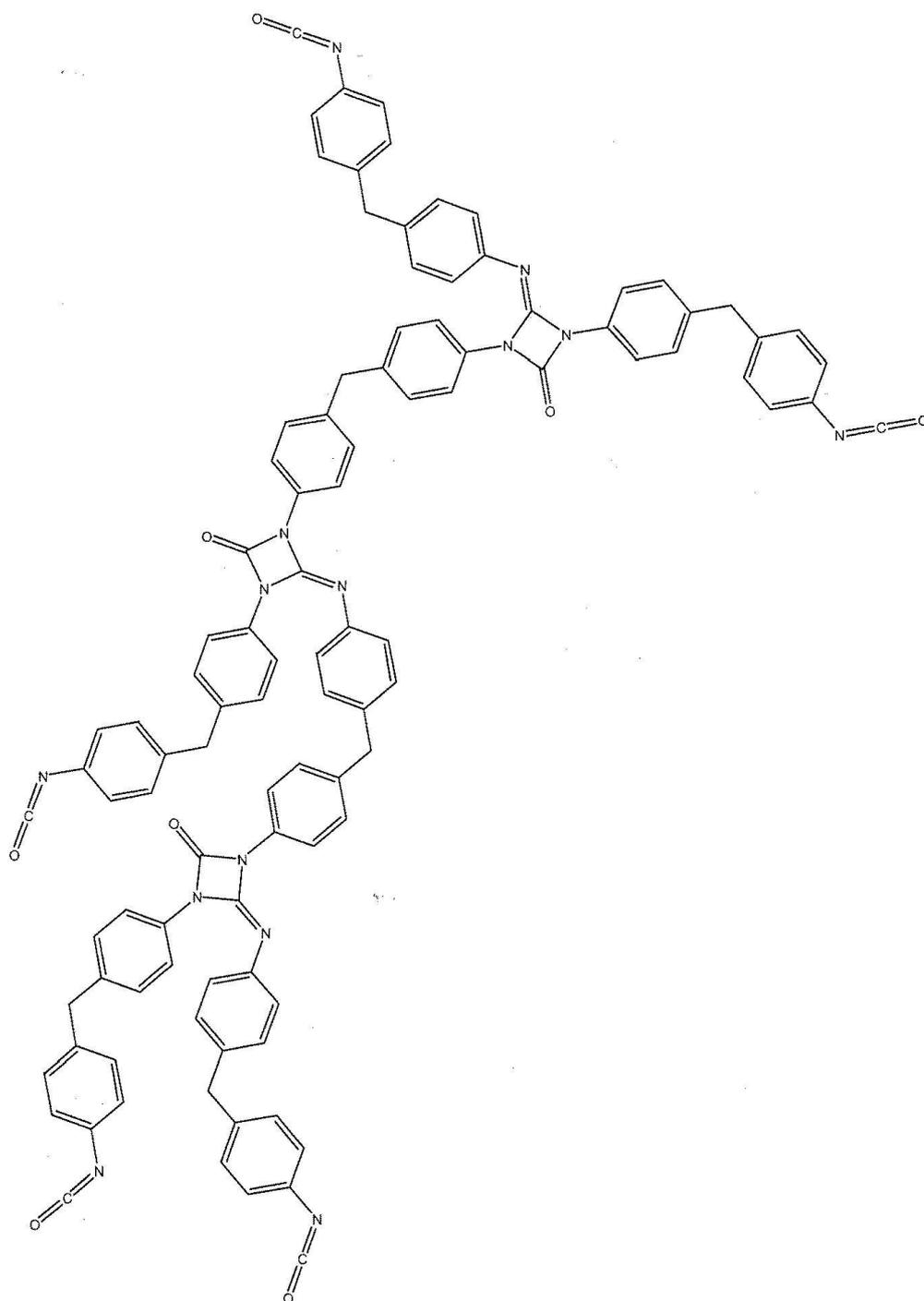
A continuación es un ejemplo del oligómero de uretonimina de diez anillos con 4 funcionalidades que puede formarse como resultado del oligómero de uretonimina con 3 funcionalidades que reacciona con la carbodiimida de

4,4'-MDI.



1-(4-(4-isocianatobencil)fenil)-3-(4-(4-(3-(4-(4-isocianatobencil)fenil)-2-(4-(4-isocianatobencil)fenilimino)-4-oxo-1,3-diazetidín-1-il)bencil)fenil)-4-(4-(4-isocianatobencil)fenilimino)-1,3-diazetidín-2-ona

5 A continuación es un ejemplo del oligómero de uretonimina de catorce anillos con 5 funcionalidades que puede formarse como resultado del oligómero de uretonimina con 4 funcionalidades que reacciona con la carbodiimida de 4,4'-MDI.



1-(4-(4-isocianatobencil)fenil)-3-(4-(4-(3-(4-(4-isocianatobencil)fenil)-2-(4-(4-(3-(4-(4-isocianatobencil)fenil)-2-(4-(4-(isocianatobencil)fenilimino)-4-oxo-1,3-diazetidín-1-il)bencil)fenilimino)-4-oxo-1,3-diazetidín-1-il)bencil)fenil)-4-(4-(4-isocianatobencil)fenilimino)-1,3-diazetidín-2-ona

5 Cuanto más tiempo se realice la reacción, mayor cantidad de los oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior, es decir, con más de 3 funcionalidades, se forma. A medida que se consume más MDI y se convierte en uretoniminas, el valor de isocianato de la primera composición de poliisocianato se reduce porque los grupos isocianato reactivos reaccionan entre sí. Como entienden los expertos habituales en la técnica, el valor de isocianato se refiere a un porcentaje en peso de grupos isocianato reactivos en la primera composición de poliisocianato. El valor de isocianato puede determinarse mediante la siguiente ecuación bien conocida:

$$\text{Valor de isocianato} = \% \text{ de grupos NCO} = \frac{42 \times f}{P_m} \times 100,$$

en la que 42 es el peso molecular de los grupos NCO, f es funcionalidad y se refiere al número de grupos reactivos en la primera composición de poliisocianato, y P_m es el peso molecular del poliisocianato. Por ejemplo, 4,4'-MDI tiene un peso molecular de 250,26 y una funcionalidad de 2 dando como resultado el valor de isocianato, o % de grupos NCO, de 33,6.

La reacción de la primera composición de poliisocianato se extingue con un agente de extinción. El agente de extinción extingue la reacción desactivando el catalizador, lo que de este modo reduce o evita una reacción adicional del 4,4'-MDI para formar carbodiimida y para formar adicionalmente uretonimina. El agente de extinción también estabiliza la composición de isocianato modificada por uretonimina a lo largo de periodos de almacenamiento aumentados a temperaturas por encima de 30°C.

El agente de extinción debe ser suficientemente fuerte para evitar la reactivación del catalizador y se usa en una cantidad basada en la cantidad de catalizador usada, la reactividad de la primera composición de poliisocianato y la concentración del agente de extinción. El agente de extinción se usa en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 partes en peso basado en partes en peso del catalizador usado, preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10 partes en peso. El agente de extinción también puede estar presente en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 500 partes por millón basado en la composición de isocianato modificada por uretonimina.

El agente de extinción es preferiblemente un ácido o un generador de ácido. Los agentes de extinción útiles incluyen cloruros de ácidos alifáticos y aromáticos tales como cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo y cloruro de bencenesulfonilo, cloruro de oxalilo, cloruro de adipilo, cloruro de sebacilo y cloruro de carbonilo. También pueden emplearse ácidos inorgánicos tales como ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido peracético, ácido acético, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido ascórbico, ácido benzoico y ácido sulfúrico, y ácidos orgánicos fuertes tales como ácido trifluorometanosulfónico, ácido toluenosulfónico y ácido trifluoroacético. También pueden emplearse cloroformiatos tal como cloroformiato de metilo, cloroformiato de etilo, cloroformiato de isopropilo, cloroformiato de n-butilo, cloroformiato de isopropilo, cloroformiato de n-butilo, cloroformiato de sec-butilo y biscloroformiato de dietilenglicol. Más preferiblemente, el agente de extinción se selecciona del grupo de ácido trifluorometanosulfónico, ácido perclórico y mezclas de los mismos.

La reacción se extingue para producir una composición intermedia estable que tiene un valor de isocianato intermedio de desde aproximadamente 21,0 hasta aproximadamente 26,0. Preferiblemente, el valor de isocianato intermedio es de desde aproximadamente 22,0 hasta aproximadamente 25,0, y más preferiblemente desde aproximadamente 23,0 hasta aproximadamente 25,0. Lograr el valor de isocianato intermedio dentro de estos intervalos tiene un impacto sorprendente sobre la estabilidad de la composición de isocianato modificada por uretonimina, de modo que cuando el valor de isocianato intermedio está fuera de estos intervalos, se sacrifica la estabilidad de la composición de isocianato modificada por uretonimina.

La composición de isocianato modificada por uretonimina también tiene una razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior de desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 0,87. Preferiblemente, la razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior es aproximadamente de 0,27 a aproximadamente 0,70. Más preferiblemente, la razón es aproximadamente de 0,41 a aproximadamente 0,55. La razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior se determina analizando la composición de isocianato modificada por uretonimina con cromatografía de permeación en gel (GPC). En referencia a la figura 1, se muestra un perfil de GPC para una composición intermedia formada según la invención sujeto y que tiene un valor de isocianato intermedio de aproximadamente 23,8. El pico más a la derecha mostrado en los perfiles representa 4,4'-MDI presente en la composición intermedia. La uretonimina con 3 funcionalidades aparece a un tiempo de retención de aproximadamente 22 minutos. Los picos restantes a la izquierda del pico de uretonimina con 3 funcionalidades representan los oligómeros de funcionalidad superior, que aparecen a un tiempo de retención de desde aproximadamente 17 minutos hasta aproximadamente 21,5 minutos. La razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior se determina a partir del perfil de GPC mediante la medición del área bajo los picos. En la figura 1, la razón de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior es de aproximadamente 0,525. La figura 2 es un perfil de GPC para un ejemplo comparativo que se formó, que tiene un valor de isocianato intermedio de 28,0. La razón de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina con funcionalidad superior es de aproximadamente 1,36. El ejemplo comparativo no produce una composición de isocianato modificada por uretonimina que es tan estable como la presente invención tal como se ilustrará en los siguientes ejemplos.

La razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior depende del valor de isocianato intermedio de la composición intermedia. A medida que el valor de isocianato intermedio disminuye, disminuye la razón de oligómeros de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior. La figura 3 ilustra una relación de esta razón con respecto al valor de isocianato intermedio. El intervalo de la razón desde 0,5 hasta 0,15 se ha extrapolado basándose en la línea de tendencia a partir del intervalo de la razón desde 0,525 hasta 1,89.

Después de que la composición intermedia alcance el valor de isocianato intermedio deseado y se extinga la reacción, puede añadirse una segunda composición de poliisocianato a la composición intermedia para formar la composición de isocianato modificada por uretonimina. La segunda composición de poliisocianato puede ser similar a la primera composición de poliisocianato descrita anteriormente o puede incluir 4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, MDI polimérico puros, o cualquier otra composición de isocianato. La segunda composición de poliisocianato se añade en una razón en peso de desde aproximadamente 1:9 hasta aproximadamente 1:99. En otras palabras, la composición intermedia está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferiblemente desde aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 7,5, y más preferiblemente de aproximadamente 5 partes en peso y la segunda composición de poliisocianato está presente en una cantidad de desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 99, preferiblemente desde aproximadamente 92,5 hasta aproximadamente 97,5, y más preferiblemente de aproximadamente 95 partes en peso basado en las partes totales de la mezcla de la composición intermedia y la segunda composición de poliisocianato.

El valor de isocianato final en el producto final puede ajustarse modificando la cantidad de la segunda composición de poliisocianato que se añade a la composición intermedia. A medida que se añade más de la segunda composición de poliisocianato, aumenta el valor de isocianato final. Debe apreciarse que la razón de la uretonimina con respecto a oligómeros de uretonimina puede seguir siendo sustancialmente la misma si la segunda composición de poliisocianato no incluye nada o poco de uretonimina u oligómeros de uretonimina. Sin embargo, si el segundo poliisocianato incluye uretonimina u oligómeros de uretonimina, entonces puede ajustarse la razón por consiguiente.

Se desea tener una composición final con una alta concentración de 4,4'-MDI que pueda usarse en aplicaciones que requieren el uso de 4,4'-MDI casi puro. Para fines de referencia, el valor de isocianato de 4,4'-MDI puro es de aproximadamente el 33,6%. La composición de isocianato modificada por uretonimina tiene el valor de isocianato final de desde aproximadamente 29,5 hasta aproximadamente 33,5. Preferiblemente el valor de isocianato final de la composición de isocianato modificada por uretonimina de la presente invención es de desde aproximadamente 32,0 hasta aproximadamente 33,5. Más preferiblemente el valor de isocianato final es desde aproximadamente 32,5 hasta aproximadamente 33,0.

La presente invención puede añadir también una tercera composición de poliisocianato a la composición intermedia antes de añadir la segunda composición de poliisocianato. Preferiblemente, la primera composición de poliisocianato y la tercera composición de poliisocianato son iguales o similares, sin embargo, la tercera composición puede ser diferente dependiendo de las propiedades deseadas de la composición intermedia. La tercera composición de poliisocianato se añade en una cantidad suficiente para producir la composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde aproximadamente 24,5 hasta aproximadamente 25,5. En otras palabras, una vez se extingue la reacción, la composición intermedia tiene un índice de isocianato intermedio inicial. Se añade la tercera composición de poliisocianato y la composición intermedia tiene entonces un índice de isocianato intermedio final. La cantidad de la tercera composición de isocianato añadida depende del índice de isocianato intermedio inicial y el índice de isocianato intermedio final deseado. Si el índice de isocianato intermedio inicial es satisfactorio, entonces puede no añadirse una tercera composición de isocianato. Preferiblemente, si es necesario, se añade la tercera composición de poliisocianato antes de que se mezcle la composición intermedia con la segunda composición de isocianato para garantizar la estabilidad.

A medida que se añade más catalizador para aumentar la velocidad de reacción del 4,4'-MDI y para mantener la menor temperatura de reacción de aproximadamente 105°C, se requiere más agente de extinción para desactivar el catalizador. Añadir el agente de extinción en grandes cantidades tiene un impacto en la composición final de isocianato modificada por uretonimina y tiene un impacto en los productos fabricados a partir de la misma. Por tanto, se ha descubierto que puede añadirse un cocatalizador, diferente del catalizador, a la composición de poliisocianato para aumentar la velocidad de reacción y lograr el valor de isocianato intermedio y razón de oligómeros de uretonimina deseados sin requerir cantidades mayores del agente de extinción. Generalmente, el cocatalizador tiene una reactividad o concentración menor que las del catalizador. No se necesita agente de extinción adicional para desactivar el cocatalizador. Además, puede añadirse el cocatalizador en cantidades mayores que el catalizador y no requiere agente de extinción adicional para desactivar el cocatalizador.

Se añade el cocatalizador en una cantidad de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 1500 partes por millón, preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1250, más preferiblemente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 1000 partes por millón. El cocatalizador es preferiblemente un fosfito, compuesto por grupos alifáticos, aromáticos o mezcla de alifáticos y aromáticos. Los ejemplos de cocatalizadores preferidos incluyen trifenilfosfito, tributilfosfito, fenildiisodecilfosfito y difenilidodecilfosfito.

Los siguientes ejemplos que ilustran la producción de las composiciones de isocianato modificadas por uretonimina según la invención sujeto e que ilustran determinadas propiedades de las composiciones de isocianato modificadas por uretonimina, tal como se presenta en el presente documento, pretenden ilustrar y no limitar la invención.

Ejemplo 1

5 Se prepara una composición intermedia a partir de una mezcla de 499,93 partes de aproximadamente el 98% del 4,4'-MDI y aproximadamente el 2% de los isómeros de 2,4'-MDI y otros isómeros (a continuación en el presente documento "combinación de MDI") y 0,05 partes de catalizador de óxido de fosfoleno en una disolución de metiletilcetona al 5%. Se mantiene la mezcla a 106°C durante 3 horas 10 minutos en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml con un agitador de hélice, tubo secador y controlador de temperatura digital. A continuación, se añaden 0,02 partes de óxido de fosfoleno en una disolución de metiletilcetona al 5% y se mantiene la masa de reacción a la misma temperatura durante 1,5 horas. Después de esto, se añaden 0,525 partes de disolución de ácido trifluorometanosulfónico en diisodeciladipato al 10% para desactivar el catalizador. El valor de isocianato intermedio inicial fue del 23,5% en peso. Se añade combinación de MDI adicional a la masa de reacción hasta un valor de isocianato intermedio final del 25,0% en peso. Se enfría el producto y se almacena en condiciones ambientales.

Ejemplo 2

Se prepara un isocianato intermedio a partir de una mezcla de 499,93 partes de combinación de MDI y 0,07 partes de una disolución de catalizador de óxido de fosfoleno en metiletilcetona al 5%. Se mantiene la mezcla a 106°C durante 3 horas en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con un agitador de hélice, tubo secador y controlador de temperatura digital. Después de esto, se añaden 0,525 partes de una disolución de ácido trifluorometanosulfónico en diisodeciladipato al 10% para desactivar el catalizador. El valor de isocianato intermedio inicial era del 24,2% en peso. Se añade combinación de MDI adicional a la masa de reacción para obtener el valor de isocianato intermedio final del 25,0% en peso. Se enfrió el producto y se almacenó en condiciones ambientales.

Ejemplo 3

25 Se prepara un isocianato intermedio a partir de una mezcla de 499,93 partes de combinación de MDI y 0,05 partes de catalizador de óxido de fosfoleno en metiletilcetona. Se mantiene la mezcla a 106°C durante 3 horas en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml con un agitador de hélice, tubo secador y controlador de temperatura digital. Después de eso, se añaden 0,525 partes de disolución de ácido trifluorometanosulfónico en diisodeciladipato al 10% para desactivar el catalizador. El valor de isocianato intermedio inicial es del 24,9% en peso y no es necesaria combinación de MDI adicional. Se enfría el producto y se almacena en condiciones ambientales.

Ejemplo comparativo 1

Se obtiene una muestra de isocianato LUPRANATE[®] 5143, comercialmente de BASF Corporation, con un valor de isocianato intermedio del 26,5% en peso, y un valor de isocianato final de aproximadamente el 29,2% en peso.

Ejemplo comparativo 2

35 Se obtiene una muestra de isocianato LUPRANATE[®] 219, comercialmente de BASF Corporation, con un valor de isocianato intermedio del 27,5% en peso, y un valor de isocianato final de aproximadamente el 29,5% en peso

Ejemplo 4

Se forma una composición de isocianato modificada por uretonimina a partir de una combinación del 95,41% en peso de combinación de MDI y se preparó el 4,59% en peso del isocianato intermedio descrito en el ejemplo 1 mediante mezclado a 50°C. El valor de isocianato final de la composición de isocianato modificada por uretonimina era del 32,9% en peso.

Ejemplos 5-8

Se preparan cuatro composiciones de isocianato modificadas por uretonimina más a partir de la combinación de MDI y los isocianatos intermedios de los ejemplos 2 y 3 y ejemplos comparativos 1 y 2 a 50°C. La información sobre la composición de estas composiciones combinadas se proporciona en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones y especificaciones de combinaciones

	Composición	Valor de isocianato		
		Isocianato intermedio inicial	Isocianato intermedio final	Composición de isocianato modificada por uretonimina
Ej. 4	El 95,5% de combinación de MDI + el 4,5% de ejemplo 1	23,5	25,0	32,8
Ej. 5	El 95,41% de combinación de MDI + el 4,59% de ejemplo 2	24,2	25,0	32,9
Ej. 6	El 95,3% de combinación de MDI + el 4,7% de ejemplo 3	24,9	24,9	32,7
Ej. 7	El 90,95% de combinación de MDI + el 9,05% de ejemplo comparativo 1	26,5	29,2	32,8
Ej. 8	El 90% de combinación de MDI + el 10% de ejemplo comparativo 2	27,5	29,5	32,9

Prueba de estabilidad a baja temperatura

5 Se someten a prueba las cinco composiciones de isocianato modificadas por uretonimina (ejemplos 4-8) para determinar estabilidad de congelación a baja temperatura usando un incubador de baja temperatura de la marca VWR, con un intervalo de temperatura de -5°C a + 45°C, y una precisión de temperatura de +/-0,5°C a 20°C. Se colocan las muestras en botellas de vidrio de 100 ml, que se colocan entonces en el incubador a 30°C. Se comprueban las muestras una vez al día para detectar la evidencia de formación de sólidos. A continuación, se disminuye la temperatura en el incubador hasta 28°C, y se someten las muestras a esta temperatura durante 7 días. Esto se repite a 26°C, 25°C y 24°C, hasta que todas las muestras mostraron evidencias de formación de sólidos. Los resultados de estabilidad se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Estabilidad a baja temperatura

Ejemplo	Temperatura y día en que se observaron sólidos por primera vez	n.º total de días sin sólidos
4	Sólidos formados tras 4 días a 24°C	30
5	Sólidos formados tras 2 días a 24°C	28
6	Sólidos formados tras 2 días a 25°C	22
7	Sólidos formados tras 1 día a 26°C	14
8	Sólidos formados tras 1 día a 26°C	14

15 Los resultados de la prueba de estabilidad a baja temperatura ilustran el efecto del valor de isocianato intermedio de la composición de isocianato modificada por uretonimina en la estabilidad a baja temperatura de la composición de combinación de isocianato MDI. La combinación preparada a partir de isocianato modificado por uretonimina que tiene un valor de isocianato intermedio en el intervalo de 23,5 a 24,2 tiene una estabilidad significativamente mejorada.

20 Los ejemplos 7 y 8, que se prepararon con composiciones de isocianato modificadas por uretonimina disponibles comercialmente como la composición intermedia tienen un periodo de días significativamente corto sin sólidos. En otras palabras, la composición de isocianato modificada por uretonimina de los ejemplos 7 y 8 es menos estable que la composición de isocianato modificada por uretonimina de los ejemplos 4-6. Como tal, lograr el valor de isocianato intermedio de desde aproximadamente 23,0 hasta aproximadamente 26,0 con la composición intermedia tiene un impacto en la estabilidad de la composición de isocianato modificada por uretonimina final.

25 La figura 4 es una gráfica de los resultados de los ejemplos 4 a 8. A partir de la gráfica, el número de días aumenta considerablemente a medida que el valor de isocianato intermedio se vuelve menor de 26,5 y comienza a estabilizarse en torno a 23,5. Estudios adicionales demuestran que las composiciones modificadas por uretonimina con valores de isocianato intermedio tan bajos como 21,0 también proporcionan composiciones finales con buena estabilidad a baja temperatura tal como se enseña por la invención sujeto. Por tanto, es deseable producir la composición intermedia que tiene el valor de isocianato intermedio de desde aproximadamente 21,0 hasta aproximadamente 26,0.

30 Se pretende que la invención no se limite a la realización particular dada a conocer como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluya todas las realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una composición de isocianato modificada por uretonimina que tiene tolerancia a la baja temperatura aumentada, comprendiendo dicho método:
- 5 proporcionar una primera composición de poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato y que comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI);
- hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato a una temperatura de desde 90°C hasta 115°C y en presencia de un catalizador de modo que los grupos isocianato forman carbodiimidas para la formación de uretonimina y oligómeros de uretonimina; y extinguir la reacción de la primera composición de poliisocianato con un agente de extinción para producir una composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde 21,0 hasta 26,0, combinar la composición intermedia con una segunda composición de poliisocianato en razón en peso de la composición intermedia con respecto a la segunda composición de poliisocianato de desde 1:9 hasta 1:99, en el que la segunda composición de poliisocianato comprende de 90 a 98 partes en peso de 4,4'-MDI y de 2 a 10 partes en peso de al menos uno de 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, y MDI polimérico, todo basado en 100 partes en peso de la segunda composición de poliisocianato, y en el que la composición de isocianato modificada por uretonimina tiene un valor de isocianato final de desde 29,5 hasta 33,5.
- 10
- 15
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además añadir una tercera composición de poliisocianato a la composición intermedia en una cantidad suficiente para producir la composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde 24,5 hasta 25,5.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la primera composición de poliisocianato comprende 4,4'-MDI en una cantidad de desde 85 hasta menos de 99 partes en peso basado en 100 partes en peso de la primera composición de poliisocianato.
- 20
4. Método según la reivindicación 3, en el que la primera composición de poliisocianato comprende al menos uno de 2,4'-MDI y MDI polimérico en una cantidad de mayor de 1 a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la primera composición de poliisocianato.
- 25
5. Método según la reivindicación 4, en el que la primera composición de poliisocianato y la tercera composición de poliisocianato comprenden el mismo tipo de isocianato.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de extinguir la reacción se define además como extinguir la reacción para producir la composición intermedia que tiene una razón de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior de desde 0,15 hasta 0,87.
- 30
7. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de extinguir la reacción se define además como extinguir la reacción para producir la composición intermedia que tiene el valor de isocianato intermedio de desde 23,0 hasta 25,0.
8. Método según la reivindicación 1, en el que el agente de extinción es un ácido o un generador de ácido.
9. Método según la reivindicación 1, en el que el agente de extinción se selecciona del grupo de ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido ascórbico, ácido benzoico, tiofenol, ácido peracético, cloruro de benzoílo, ácido trifluorometanosulfónico, ácido perclórico y mezclas de los mismos.
- 35
10. Método según la reivindicación 1, en el que el agente de extinción se selecciona del grupo de ácido trifluorometanosulfónico, ácido perclórico o mezclas de los mismos.
- 40
11. Método según la reivindicación 1, en el que el agente de extinción está presente en una cantidad de desde 1 hasta 500 partes por millón basado en la cantidad total de la composición de isocianato modificada por uretonimina.
12. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato se define además como hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato a una temperatura de desde 100°C hasta 110°C.
- 45
13. Método según la reivindicación 12, en el que la etapa de hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato se define además como hacer reaccionar la primera composición de poliisocianato a una temperatura de aproximadamente 105°C.

14. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador está presente en una cantidad de desde 1 hasta 500 partes por millón basado en la cantidad total de la composición de isocianato modificada por uretonimina.
15. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo de fosfoleno, óxido de fosfoleno, fosfolidina, óxido de fosfolidina, ésteres de fosfato, óxidos de fosfina y mezclas de los mismos.
- 5 16. Composición de isocianato modificada por uretonimina que tiene tolerancia a la baja temperatura aumentada, comprendiendo dicha composición de isocianato modificada por uretonimina:
- una composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde 21,0 hasta 26,0 que comprende el producto de reacción de una primera composición de poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato y que comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) que se hizo reaccionar a una temperatura de desde 90°C hasta 10 115°C y en presencia de un catalizador de modo que los grupos isocianato forman carbodiimidas para la formación de uretonimina y oligómeros de uretonimina; y una segunda composición de poliisocianato que comprende de 90 a 99 partes en peso de 4,4'-MDI y de 1 a 10 partes en peso de al menos uno de 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, y MDI polimérico, todo basado en 100 partes en peso de la segunda composición de poliisocianato; en la que dicha composición intermedia y dicha segunda composición de poliisocianato están presentes en una razón en peso de dicha 15 composición intermedia con respecto a dicha segunda composición de poliisocianato de desde 1:9 hasta 1:99, en la que dicha composición de isocianato modificada por uretonimina tiene un valor de isocianato final de desde 29,5 hasta 33,5.
17. Composición según la reivindicación 16, en la que dicha primera composición de poliisocianato comprende 4,4'-MDI en una cantidad de desde 85 hasta menos de 98 partes en peso basado en 100 partes en peso de dicha 20 primera composición de poliisocianato.
18. Composición según la reivindicación 17, en la que dicha primera composición de poliisocianato comprende al menos uno de 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, y MDI polimérico en una cantidad de mayor de 1 a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de dicha composición de poliisocianato.
19. Composición según la reivindicación 18, que comprende además una tercera composición de poliisocianato 25 añadida a dicha composición intermedia en una cantidad suficiente para producir dicha composición intermedia que tiene un valor de isocianato intermedio de desde 24,5 hasta 25,5 antes de añadir la segunda composición de poliisocianato.
20. Composición según la reivindicación 19, en la que dicha primera composición de poliisocianato y dicha tercera composición de poliisocianato comprenden el mismo tipo de isocianato.
- 30 21. Composición según la reivindicación 16, en la que dicha composición intermedia tiene una razón de uretonimina con 3 funcionalidades con respecto a oligómeros de uretonimina de funcionalidad superior de desde 0,15 hasta 0,87.

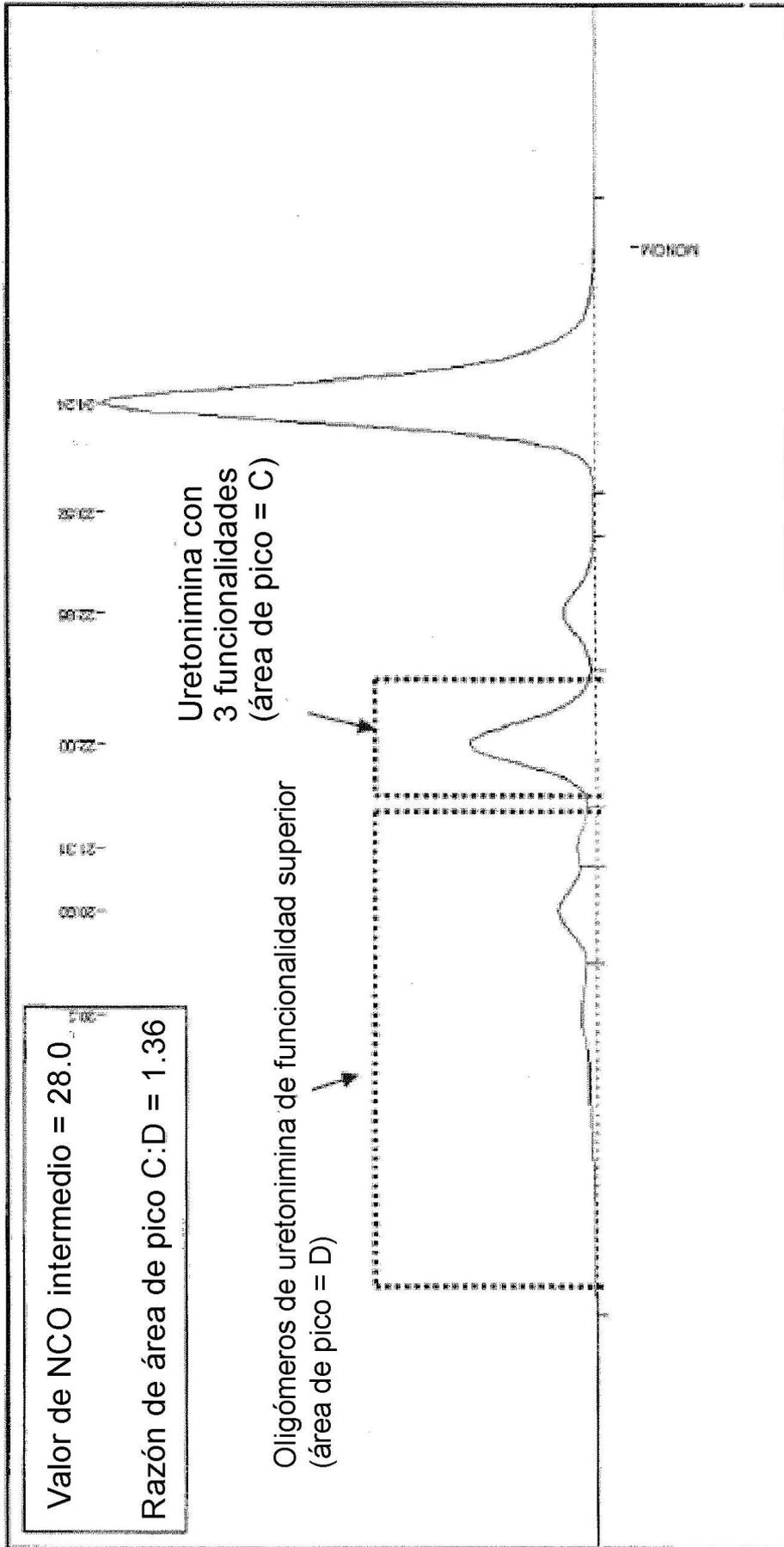
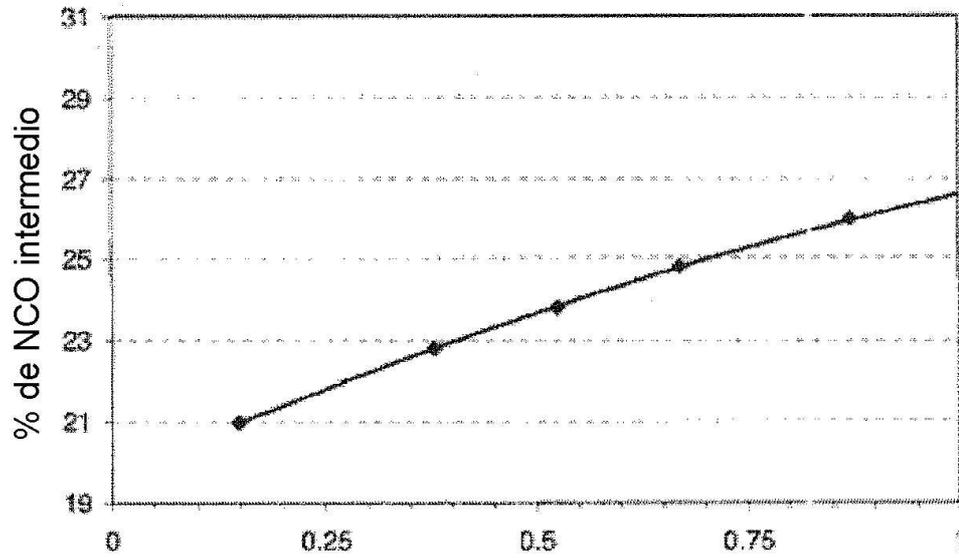


Figura 2

Relación de la razón de uretonimina con respecto al valor de % de NCO intermedio



Razón (con 3 funcionalidades con respecto a de funcionalidad superior)

Figura 3

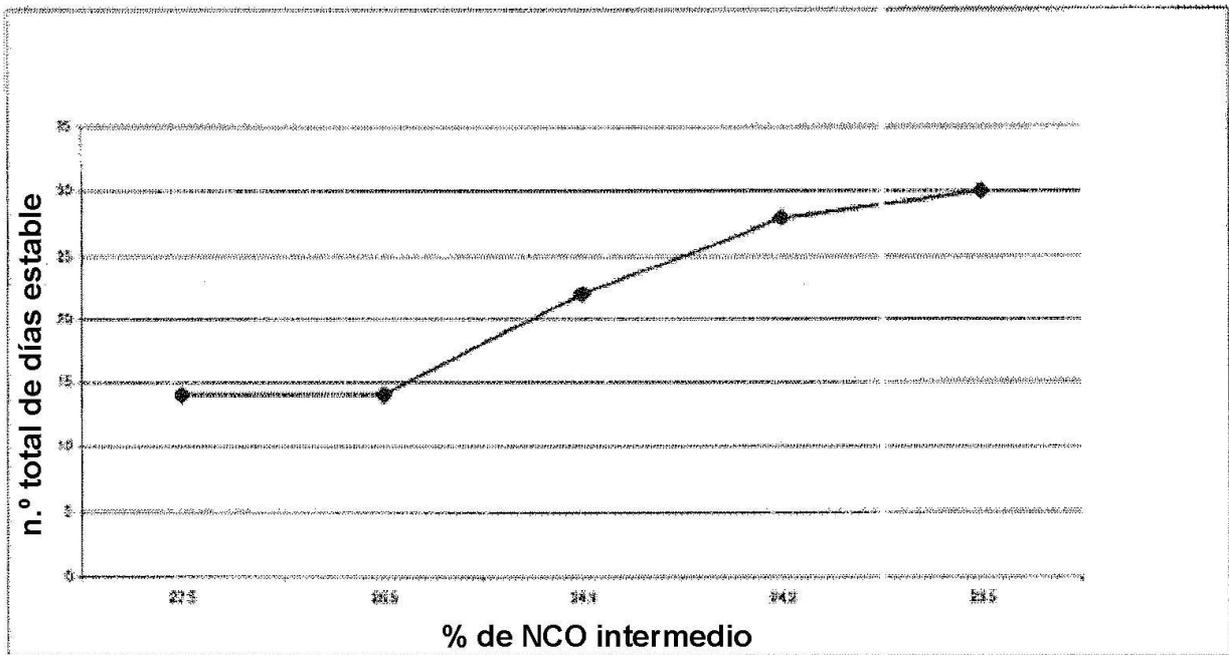


Figura 4