

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 027**

51 Int. Cl.:

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2022 PCT/EP2022/053059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2022 WO22175140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2022 E 22708453 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024 EP 4294853**

54 Título: **Polibutadienos con funcionalidad amino con restos poliéter dispuestos en forma de peine y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

17.02.2021 EP 21157588

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

21.03.2025

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, FRANK;
OTTO, SARAH;
WOJTASIK, DIRK y
HENNING, FRAUKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 008 027 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

Polibutadienos con funcionalidad amino con restos poliéter dispuestos en forma de peine y procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter y a polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter que pueden producirse según este procedimiento.

10 Los polibutadienos con restos poliéter dispuestos en posición lateral son conocidos y se producen según el estado de la técnica, por ejemplo, mediante una reacción de polibutadienos funcionalizados reactivos con poliéteres. Así, Q. Gao et. al., en *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013), 214(15), 1677-1687, describen estructuras en forma de peine de polímero anfifílico que se producen mediante injerto de polietilenglicol en una cadena principal de polibutadieno. Según el documento JP 2011038003 se hacen reaccionar polibutadienos funcionalizados con unidades de anhídrido de ácido maleico con poliéteres terminados en amino. Se generan polibutadienos maleinizados con restos poliéter dispuestos en forma de peine, que están unidos a través de un grupo amida o imida. En un procedimiento similar, según J. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* (2013), 128(4), 2408-2413 se añaden polietilenglicoles a polibutadienos con una alta proporción de unidades monoméricas de 1,2-butadieno con formación de un enlace éster. Los polímeros de injerto de alto peso molecular con estructura en forma de peine se obtienen según el procedimiento divulgado en el documento JP 2002105209 mediante la adición de polibutadienos epoxidados con poliéteres con funcionalidad OH. H. Decher et. al. utilizan según *Polymer International* (1995), 38(3), 219-225 la adición de polietilenglicoles terminados en isocianato a polibutadienos con funcionalidad hidroxilo.

25 También se conocen procedimientos para la producción de polibutadienos modificados con poliéter, en los que se hacen reaccionar polibutadienos con funcionalidad hidroxilo con compuestos de epóxido. Por ejemplo, se conoce por el estado de la técnica la alcoxilación de polibutadienos terminados en OH.

30 El documento US 4994621 A describe, por ejemplo, la alcoxilación de polibutadienos terminados en hidroxilo con óxido de etileno y óxido de propileno en presencia de hidróxido de tetrametilamonio. El uso de polibutadienos terminados en hidroxilo en la alcoxilación da lugar exclusivamente a estructuras tribloque de poliéter-polibutadieno-poliéter. Esta estructura de bloques es según el documento EP 2003156 A1 responsable de la poca miscibilidad con otros componentes de reacción en la producción de poliuretanos.

35 Además de la alcoxilación de polibutadienos terminados en hidroxilo, también se conoce la alcoxilación de polibutadienos con funcionalidad hidroxilo en posición lateral. Así, Q. Gao et. al., en *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013), 214(15), 1677-1687, describen la producción de un polibutadieno modificado con poliéter en posición lateral mediante la alcoxilación de un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo en posición lateral con óxido de etileno. La producción del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo en posición lateral utilizado a este respecto se realiza epoxidando en primer lugar un polibutadieno, haciendo reaccionar después el polibutadieno epoxidado con un compuesto de litio-polibutadieno y finalmente protonando el producto de reacción con metanol acidificado con HCl. Este procedimiento da como resultado un polibutadieno tanto con restos poliéter dispuestos en posición lateral como con restos polibutadieno dispuestos en posición lateral. Según el procedimiento divulgado en el documento aún no publicado PCT/EP2020/083013, se producen polibutadienos modificados con restos poliéter dispuestos en forma de peine mediante una alcoxilación de polibutadienos con funcionalidad hidroxilo en posición lateral, que anteriormente se obtenían mediante una apertura de anillo de polibutadienos con funcionalidad epoxi con, preferentemente, alcoholes.

45 Es conocida la modificación química de polibutadienos por medio de epoxidación y posterior apertura del anillo de epóxido mediante reacción con aminas. El documento JP 63288295 divulga la reacción de polibutadienos con funcionalidad epoxi con dimetilamina y la posterior protonación de las funciones amina con ácido acético. El procedimiento según el documento JP 57205596, además de la apertura del anillo de epóxido con dimetilamina, también comprende la cuaternización adicional de las funciones amina con epiclorhidrina. Un procedimiento para la apertura del anillo de epóxido de polibutadienos hidrogenados con aminas se divulga en el documento DE 2554093. Los documentos DE 2943879, DE 2732736 y JP 49055733 describen la adición de dietanolamina. El documento JP 48051989 también describe la adición de dietanolamina seguida de una reacción de reticulación en presencia de peróxido de dibenzoilo. Los documentos JP 53117030, DE 2734413 y DE 2943879 describen la adición de etanolamina, el documento JP 05117556 la reacción con diisopropanolamina, los documentos EP 0351135, EP 0274389 y DE 3305964 la reacción de los grupos epóxido con dimetilamina. El documento DD 296286 divulga la adición de aminas primarias y secundarias con 4 a 20 átomos de C a polibutadienos epoxidados en disolventes polares. En ninguno de estos documentos se divulga una alcoxilación adicional de los polibutadienos con funcionalidad amino.

60 Por lo tanto, por el estado de la técnica no se conoce hasta la fecha ningún procedimiento para la producción de polibutadienos con funcionalidad amino preferentemente lineales con cadenas de poliéter dispuestas en posición lateral mediante una reacción de alcoxilación sencilla y directa de polibutadienos con funcionalidad amino en posición lateral con óxidos de alquileno, en el que los polibutadienos con funcionalidad amino en posición lateral se produzcan a partir de polibutadienos con funcionalidad epoxi mediante una reacción de apertura de anillo con aminas.

Los polibutadienos y los polibutadienos modificados se utilizan frecuentemente como componentes reactivos o componentes de formulación, por ejemplo para hidrofobizar polímeros o hacerlos más flexibles y mejorar sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los posibles usos de los polibutadienos modificados con poliéter están actualmente a menudo restringidos por la limitación a unas pocas estructuras tribloque disponibles. Actualmente no existe ninguna posibilidad de variar dentro de límites amplios la estructura química de los polibutadienos modificados con poliéter. Además, no existe ningún procedimiento de fabricación sencillo para dichos polímeros.

El objetivo de la presente invención era superar al menos una desventaja del estado de la técnica.

En particular, el objetivo era proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de polibutadienos preferentemente lineales, que están modificados con restos poliéter dispuestos en forma de peine (en posición lateral, lateralmente) a través de un grupo amino. El procedimiento también deberá permitir la obtención de forma muy sencilla de polibutadienos preferentemente lineales con restos poliéter dispuestos en posición lateral. Los polibutadienos modificados con poliéter deberán poder obtenerse también mediante alcoxilación directa de polibutadienos con funcionalidad amino en posición lateral. A este respecto, también existía el objetivo de proporcionar en el procedimiento polibutadienos con funcionalidad amino en posición lateral adecuados como precursores e iniciadores de cadena para la alcoxilación.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que este objetivo se logra con un procedimiento para la producción de polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter, que comprende las etapas siguientes:

a) hacer reaccionar al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C);

b) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad amino (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxil y amino (E);

c) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil y amino (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxi (F) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G).

Sorprendentemente, se ha descubierto además que, en particular, los polibutadienos con una alta proporción de unidades 1,4 y un bajo contenido de unidades 1,2-vinílicas se convierten después de la epoxidación con peróxido de hidrógeno con apertura de anillo con aminas primarias o secundarias en polibutadienos con funcionalidad hidroxil y amino en posición lateral y a continuación pueden alcoxilarse con óxidos de alquileno.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención se logra mediante los objetos de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes, los ejemplos y la descripción se indican formas de realización ventajosas de la invención.

Los objetos según la invención se describen en adelante a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización especificadas a modo de ejemplo. Si en adelante se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos no solo comprenderán los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se obtienen eliminando valores (intervalos) individuales o compuestos. Si en el contexto de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido de la divulgación de la presente invención.

Si en adelante se indican valores promedio, se trata de promedios en número, a menos que se indique lo contrario. Si en adelante se indican valores de medición, parámetros o propiedades del material determinados mediante medición, a menos que se indique lo contrario, se trata de valores de medición, parámetros o propiedades del material medidos a 25 °C y preferentemente a una presión de 101.325 Pa (presión normal).

La masa molar promedio en número M_n , la masa molar promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n) se determinan preferentemente en el contexto de la presente invención mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), tal como se describe en los ejemplos, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

Si los intervalos numéricos se indican en adelante en la forma "X a Y", en la que X e Y representan los límites del intervalo numérico, esto equivale a indicar "de al menos X a Y inclusive", a menos que se indique lo contrario. Los datos de intervalos incluyen también los límites del intervalo X e Y, a menos que se indique lo contrario.

Los términos en posición lateral, lateralmente y en forma de peine se utilizan como sinónimos.

Siempre que las moléculas o fragmentos moleculares presenten uno o más estereocentros o puedan diferenciarse en isómeros basándose en simetrías o puedan diferenciarse en isómeros basándose en otros efectos, tales como, por ejemplo, rotación restringida, están incluidos en la presente invención todos los isómeros posibles.

Las fórmulas (1) a (5) siguientes describen compuestos o restos que están formados por unidades de repetición, tales como, por ejemplo, fragmentos, bloques o unidades monoméricas que se repiten, y pueden presentar una distribución de peso molecular. La frecuencia de las unidades de repetición se indica mediante índices. Los índices utilizados en las fórmulas deben considerarse valores promedio estadísticos (promedio en número), a menos que se indique explícitamente lo contrario. Los números de los índices utilizados y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden como valores promedio de la posible distribución estadística de las estructuras realmente existentes y/o de sus mezclas, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Los diversos fragmentos o, respectivamente, unidades de repetición de los compuestos descritos en las fórmulas (1) a (5) siguientes pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas están constituidas en bloques con cualquier número de bloques y cualquier secuencia o están sujetas a una distribución aleatoria; también se pueden constituir de forma alterna o también pueden formar un gradiente a lo largo de la cadena, si esta existe; en particular también pueden formar todas las formas mixtas, en las que grupos de diferentes distribuciones pueden, dado el caso, sucederse. Las fórmulas siguientes incluyen todas las permutaciones de unidades de repetición. Si, en el contexto de la presente invención se describen compuestos tales como, por ejemplo, polibutadienos (A), polibutadienos con funcionalidad epoxi (C), polibutadienos con funcionalidad hidroxil y amino (E), polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) o polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter que contienen restos poliéter con encapsulación terminal (K), que pueden presentar varias veces unidades diferentes, estas pueden estar presentes de forma tanto desordenada, por ejemplo distribuidas estadísticamente, como ordenada, en estos compuestos. La información sobre el número o, respectivamente, la frecuencia relativa de unidades en tales compuestos debe entenderse como un valor promedio (promedio en número), promediado con respecto a todos los compuestos correspondientes. Configuraciones especiales pueden dar lugar a que las distribuciones estadísticas estén limitadas por la forma de realización. Para todas las zonas no afectadas por la limitación, la distribución estadística no cambia.

Por lo tanto, un primer objeto de la invención es un procedimiento para producir uno o más polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter, que comprende las etapas siguientes:

a) hacer reaccionar al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C);

b) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad amino (D) para formar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxil y amino (E);

c) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil y amino (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxi (F) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G).

Se prefiere que el procedimiento según la invención también comprenda al menos una de las etapas siguientes:

d) hacer reaccionar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) con al menos un reactivo de encapsulación terminal (H) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter con encapsulación terminal;

e) aclarar el color del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K);

f) hacer reaccionar al menos una parte de los grupos amino del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) para dar grupos amonio cuaternario por medio de un ácido y/o un reactivo de cuaternización.

Las etapas a), b), c), d), e) y f) se llevan a cabo en el orden indicado, pudiendo omitirse una o más de las etapas d), e) y f). Las etapas pueden sucederse de forma inmediata. Sin embargo, el procedimiento también puede presentar otras etapas previas, intermedias o posteriores, tales como, por ejemplo, la purificación de los materiales de partida, de los productos intermedios y/o de los productos finales.

Los polibutadienos (E), obtenidos a partir de los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C), mediante apertura del anillo de epóxido con aminas, se caracterizan por que presentan en posición lateral tanto grupos amino como grupos hidroxil. En función de las condiciones de reacción de la etapa c), la adición de los compuestos con funcionalidad epoxi (F) se realiza a los grupos amino, a los grupos hidroxil o preferentemente a ambos grupos reactivos.

A este respecto, se prefiere utilizar estabilizadores o, respectivamente, antioxidantes al realizar el procedimiento según la invención para estabilizar los materiales de partida, intermedios y productos, para evitar reacciones de polimerización no deseadas de los dobles enlaces. Por ejemplo, son adecuados para ello los fenoles estéricamente impedidos conocidos por el experto en la técnica, disponibles comercialmente como Anox[®] 20, Irganox[®] 1010 (BASF), Irganox[®] 1076 (BASF) e Irganox[®] 1135 (BASF).

Además se prefiere llevar a cabo una o más o todas las etapas del procedimiento en una atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno. Los productos de partida no modificados, es decir el, al menos un, polibutadieno (A), así como también los productos acabados modificados con poliéter según la invención, es decir el, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K), también deberían almacenarse preferentemente con exclusión de aire en la medida de lo posible.

El procedimiento según la invención permite por primera vez modificar polibutadienos lineales mediante una sencilla alcoxilación directa en los grupos amino e hidroxilo dispuestos en posición lateral con restos poliéter dispuestos en forma de peine. La longitud de la cadena y la secuencia de monómeros en el resto poliéter pueden variar dentro de amplios intervalos. El número promedio de restos poliéter unidos al polibutadieno puede ajustarse específicamente mediante el grado de epoxidación y la funcionalización con grupos amino e hidroxilo y abre una gran diversidad estructural para los polibutadienos con funcionalidad hidroxilo y amino (E).

Los polibutadienos con funcionalidad amino que pueden obtenerse según la invención con restos poliéter dispuestos en forma de peine están preferentemente esencialmente exentos de grupos epoxi residuales. El producto del procedimiento según la invención no contiene esencialmente ninguna proporción de poliéteres libres. Preferentemente, esencialmente los poliéteres están unidos químicamente al polibutadieno a través de un átomo de nitrógeno y/o a través de un átomo de oxígeno.

Etapa a)

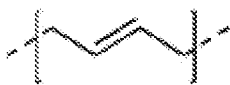
En la etapa a) del procedimiento según la invención se realiza la reacción de al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C).

En esta reacción, los dobles enlaces del polibutadieno (A) se convierten en grupos epóxido. Los expertos en la técnica conocen diversos procedimientos para epoxidar polibutadienos con, por ejemplo, ácidos percarboxílicos y peróxido de hidrógeno y se divulgan, por ejemplo, en los documentos CN 101538338, JP 2004346310, DD 253627 y WO 2016/142249 A1. Para la producción de polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) con una alta proporción de unidades 1,4 es especialmente adecuado el ácido perfórmico, que también puede formarse *in situ* a partir de ácido fórmico en presencia de peróxido de hidrógeno. La epoxidación tiene lugar preferentemente en un disolvente tal como tolueno o cloroformo, que después de la reacción y de la eliminación por lavado de los eventuales restos peróxido se elimina por destilación.

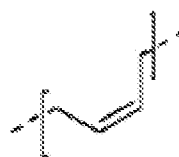
Los polibutadienos (A) son polímeros de buta-1,3-dieno. A este respecto, la polimerización de los monómeros de buta-1,3-dieno se realiza esencialmente mediante un enlace 1,4 y/o 1,2. Un enlace 1,4 da lugar a las denominadas unidades 1,4-*trans* y/o unidades 1,4-*cis*, que también se denominan en conjunto unidades 1,4. Un enlace 1,2 da lugar a las denominadas unidades 1,2. Las unidades 1,2 portan un grupo vinilo y también se denominan unidades 1,2-vinílicas. En el contexto de la presente invención, las unidades 1,2 también se denominan "(X)", las unidades 1,4-*trans* se denominan "(Y)" y las unidades 1,4-*cis* se denominan "(Z)":



Unidad 1,2 (X)



Unidad 1,4-*trans* (Y)



Unidad 1,4-*cis* (Z)

Los dobles enlaces contenidos en las unidades se expresan de forma análoga como dobles enlaces 1,4-*trans*, dobles enlaces 1,4-*cis* o, respectivamente, dobles enlaces 1,2 o dobles enlaces 1,2-vinílicos. Los dobles enlaces 1,4-*trans* y los dobles enlaces 1,4-*cis* también se denominan en conjunto dobles enlaces 1,4.

Los polibutadienos (A) son, por lo tanto, polibutadienos no modificados. Los polibutadienos (A) y sus procedimientos de producción son conocidos por el experto. La producción se realiza preferentemente mediante una polimerización en cadena radicalaria, aniónica o de coordinación.

La polimerización en cadena radicalaria se lleva a cabo preferentemente como polimerización en emulsión. Esta da lugar a una aparición estadística de las tres unidades mencionadas. A bajas temperaturas de reacción (aproximadamente 5 °C) disminuye la proporción de grupos vinilo. La iniciación se realiza preferentemente con peroxodisulfato de potasio y sales de hierro o también con peróxido de hidrógeno.

En la polimerización en cadena aniónica, la polimerización en cadena se inicia preferentemente con butil-litio. El polibutadieno (A) así obtenido contiene aproximadamente el 40% de unidades 1,4-*cis* y el 50% de unidades 1,4-*trans*.

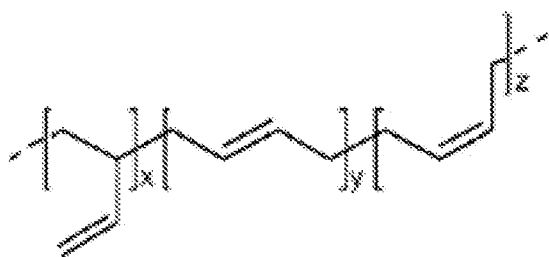
En la polimerización en cadena de coordinación se utilizan preferentemente catalizadores de Ziegler-Natta, en particular catalizadores de Ziegler-Natta estereoespecíficos, que dan lugar a un polibutadieno (A) con una alta proporción de unidades 1,4-*cis*.

5 Durante la polimerización del 1,3-butadieno, también se pueden formar polibutadienos ramificados (A) mediante reacciones secundarias o posteriores, tales como, por ejemplo, una reacción posterior de los dobles enlaces de las unidades 1,2 y 1,4 resultantes del polibutadieno. Sin embargo, los polibutadienos (A) utilizados según la invención son preferentemente polibutadienos lineales, es decir, no ramificados. También es posible que los polibutadienos presenten en pequeñas proporciones unidades distintas de las unidades 1,2, las unidades 1,4-*trans* o las unidades 1,4-*cis*. Sin embargo, se prefiere que la proporción en masa de la suma de unidades 1,2, unidades 1,4-*trans* y unidades 1,4-*cis* sea al menos el 80%, preferentemente al menos el 90%, en particular al menos el 99%, con respecto a la masa total del, al menos un, polibutadieno (A), es decir, con respecto a la masa total de todos los polibutadienos (A) utilizados.

15 Para el procedimiento según la invención se utilizan preferentemente polibutadienos (A), que contienen del 0% al 80% de unidades 1,2 y del 20% al 100% de unidades 1,4, preferentemente del 0% al 30% de unidades 1,2 y del 70% al 100% de unidades 1,4, de forma aún más preferida del 0% al 10% de unidades 1,2 y del 90% al 100% de unidades 1,4, y de la forma más preferida del 0% al 5% de unidades 1,2 y del 95% al 100% de unidades 1,4 con respecto a la suma de unidades 1,2 y unidades 1,4.

20 También se prefiere que de los dobles enlaces de todos los polibutadienos (A) utilizados, del 0% al 80% sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 20% al 100% sean dobles enlaces 1,4, de forma más preferida que del 0% al 30% sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% sean dobles enlaces 1,4, de forma aún más preferida que del 0% al 10% sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% sean dobles enlaces 1,4, de la forma más preferida que del 0% al 5% sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 95% al 100% sean dobles enlaces 1,4.

25 Para la producción de los productos según la invención se utilizan preferentemente polibutadienos (A) de fórmula (1)



Fórmula (1)

30 con un contenido del 0% al 80 % de dobles enlaces 1,2-vinílicos (índice x) y del 20% al 100% de dobles enlaces 1,4, de forma más preferida del 0% al 30% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% de dobles enlaces 1,4, de forma aún más preferida del 0% al 10% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% de dobles enlaces 1,4, de la forma más preferida del 0% al 5% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 95% al 100% de dobles enlaces 1,4. La proporción de dobles enlaces 1,4-*trans* (índice y) y dobles enlaces 1,4-*cis* (índice z) es arbitraria.

35 A este respecto, los índices x, y, z representan el número de las respectivas unidades de butadieno en el polibutadieno (A). Se trata, a este respecto, de valores promedio numéricos (promedio en número) de la totalidad de todos los polímeros de polibutadieno del, al menos un, polibutadieno (A).

40 La masa molecular promedio y la polidispersidad de los polibutadienos (A) utilizados según la fórmula (1) es arbitraria.

Se prefiere que la masa molar promedio en número M_n del, al menos un, polibutadieno (A) sea de 200 g/mol a 20.000 g/mol, de forma más preferida de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de la forma más preferida de 700 g/mol a 5.000 g/mol.

45 Alternativamente, se prefiere que la masa molar promedio en número M_n del, al menos un, polibutadieno (A) sea de 2100 g/mol a 20000 g/mol, de forma más preferida de 2200 g/mol a 10000 g/mol, de la forma más preferida de 2300 g/mol a 5000 g/mol.

50 Se prefiere además que el, al menos un, polibutadieno (A) presente en promedio numérico de 5 a 360, de forma más preferida de 10 a 180, de la forma más preferida de 15 a 90 unidades seleccionadas del grupo que consiste en unidades 1,2, unidades 1,4-*cis* y 1,4-*trans*.

55 Se prefiere alternativamente que el, al menos un, polibutadieno (A) presente en promedio numérico de 35 a 360, de forma más preferida de 40 a 180, de la forma más preferida de 45 a 90 unidades seleccionadas del grupo que consiste en unidades 1,2, unidades 1,4-*cis* y 1,4-*trans*.

ES 3 008 027 T3

Se prefiere además que la viscosidad de los polibutadienos (A) usados sea de 50 a 50.000 mPas, de forma más preferida de 100 a 10.000 mPas, de la forma más preferida de 500 a 5.000 mPas (determinada según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10).

5 Los polibutadienos más preferidos son los productos Polyvest® 110 y Polyvest® 130 disponibles comercialmente en Evonik Industries AG/Evonik Operations GmbH. con las siguientes características típicas:

10 Polivest® 110: aproximadamente el 1% de dobles enlaces 1,2-vinílicos, aproximadamente el 24% de dobles enlaces 1,4-*trans*, aproximadamente el 75% de dobles enlaces 1,4-*cis*, masa molar promedio en número M_n aproximadamente 2600 g/mol, viscosidad (20 °C) 700-860 mPas (según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10),

15 Polivest® 130: aproximadamente el 1% de dobles enlaces 1,2-vinílicos, aproximadamente el 22% de dobles enlaces 1,4-*trans*, aproximadamente el 77% de dobles enlaces 1,4-*cis*, masa molar promedio en número M_n aproximadamente 4600 g/mol, viscosidad (20 °C) 2700-3300 mPas (según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10),

20 Los polibutadienos utilizados más preferidos son los productos Lithene ultra AL y Lithene ActiV 50 disponibles en Synthomer PLC con las siguientes características típicas:

Lithene ultra AL: aproximadamente el 40% de dobles enlaces 1,2-vinílicos, aproximadamente el 60% de dobles enlaces 1,4,

25 Lithene ActiV 50: aproximadamente el 70% de dobles enlaces 1,2-vinílicos, aproximadamente el 30% de dobles enlaces 1,4.

30 El grado de epoxidación se determina, por ejemplo, por medio de espectroscopía de RMN de ^{13}C o valoración del índice de epóxido (determinación del equivalente de epóxido según la norma DIN EN ISO 3001:1999) y se puede ajustar de forma selectiva y reproducible mediante las condiciones del proceso, en particular mediante la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada con respecto a la cantidad de dobles enlaces del polibutadieno.

En la etapa a) del procedimiento según la invención se epoxidan >0% (es decir, de >0% al 100%) de todos los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A).

35 Se prefiere que en la etapa a) del proceso según la invención de >0% a <100%, de forma más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de la forma más preferida del 4% al 20% de todos los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A) están epoxidados.

40 Como reactivo de epoxidación (B) se pueden utilizar en principio todos los agentes de epoxidación conocidos por el experto en la técnica. Se prefiere que el reactivo de epoxidación (B) se seleccione del grupo de ácidos peroxicarboxílicos (ácidos percarboxílicos, perácidos), preferentemente del grupo que consiste en ácido *meta*-cloroperbenzoico, ácido peroxiacético (ácido peracético) y ácido peroxifórmico (ácido perfórmico), especialmente ácido peroxifórmico (ácido perfórmico). A este respecto, se prefieren los ácidos peroxicarboxílicos formados *in situ* a partir del correspondiente ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno.

Lo más preferido es que el, al menos un, reactivo de epoxidación (B) contenga ácido perfórmico, que preferentemente se forma *in situ* a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.

50 La epoxidación del, al menos un, polibutadieno (A) tiene lugar estadísticamente, distribuida a lo largo de la cadena de polibutadieno, preferentemente en los dobles enlaces 1,4. También puede tener lugar una epoxidación de los dobles enlaces 1,2, que también tiene lugar de forma distribuida estadísticamente a lo largo de la cadena de polibutadieno. Sin embargo, la epoxidación de los dobles enlaces 1,2 es desventajosa en comparación con la epoxidación de los dobles enlaces 1,4. Por lo tanto, el producto de reacción contiene polímeros de polibutadieno con funcionalidad epoxi, que se diferencian entre sí en su grado de epoxidación. Por lo tanto, todos los grados de epoxidación indicados deben entenderse como valores promedio.

Etapa b)

60 En la etapa b) del procedimiento según la invención se hace reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad amino (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxil y amino (E).

65 Durante esta reacción tiene lugar una adición (reacción de adición) del, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) al al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C). Por lo tanto, la reacción tiene lugar con la formación de uno o más enlaces covalentes entre el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) y el, al

menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C). La reacción comprende preferentemente (al menos de forma ideal) una etapa de reacción en la que tiene lugar un ataque nucleofílico de al menos un grupo amino del, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) sobre al menos un grupo epoxi del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con apertura de anillo de este, al menos un, grupo epoxi.

Se prefiere que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione de entre compuestos con al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario, dado que los grupos amino primarios y secundarios se añaden de forma particularmente fácil a los grupos epóxido del polibutadieno. En el contexto de la presente invención, entre estos compuestos con funcionalidad amino (D) también se incluye el amoníaco. Sin embargo, es más preferido que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione de entre compuestos orgánicos con al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario. Es aún más preferido que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione de entre compuestos orgánicos con 1 a 22 átomos de carbono, así como al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario. Es aún más preferido que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione de entre compuestos orgánicos con 1 a 12 átomos de carbono, así como al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario. Se prefiere además que el compuesto con funcionalidad amino (D) tenga exactamente un grupo amino primario o secundario. Esto permite reducir o evitar reacciones de reticulación no deseadas. Se prefiere además que el compuesto con funcionalidad amino (D) no sea una amina aromática, en particular que no sea una amina aromática primaria, ya que se sabe que algunas aminas aromáticas primarias son carcinógenas para los seres humanos. En el contexto de la presente invención se entiende por amina aromática aquellas aminas en las que el átomo de nitrógeno de al menos un grupo amino está unido a un átomo de carbono que a su vez forma parte de un sistema de anillos aromáticos.

Se prefiere además que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione del grupo que consiste en amoníaco, alquilaminas, cicloalquilaminas, dialquilaminas, monoalcanolaminas y dialcanolaminas. Los restos alifáticos unidos al nitrógeno también pueden portar restos aromáticos o heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno. Por lo tanto, también se prefiere que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se seleccione del grupo que consiste en diaminas, poliaminas, polieteraminas y aminas alifáticas con funcionalidad hidroxil. De forma más preferida, el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas, cicloalquilaminas, dialquilaminas, monoalcanolaminas, dialcanolaminas y trialcanolaminas, cada una con 1 a 22 átomos de carbono y con exactamente un grupo amino primario o secundario. De forma aún más preferida, el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas, monoalcanolaminas, dialcanolaminas y trialcanolaminas, cada una con 1 a 12 átomos de carbono y exactamente un grupo amino primario o secundario. De la forma más preferida, el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se selecciona del grupo que consiste en butilamina, isobutilamina, hexilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, decilamina, laurilamina, etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N - metilisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, tris(hidroximetil)aminometano (TRIS, 2-amino-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol), morfolina, piperidina, ciclohexilamina, N,N- dimetilaminopropilamina (DMAPA) y bencilamina. A este respecto, también se puede utilizar cualquier mezcla de estas aminas. En el contexto de la presente invención, el término "trialcanolaminas" significa únicamente aquellas trialcanolaminas que portan grupos amino primarios y/o secundarios, tales como tris(hidroximetil)aminometano.

La relación molar de los grupos NH del, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) con respecto a los grupos epóxido del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) puede variarse dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, se prefiere usar el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) y el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) en una relación molar tal de grupos NH con respecto a grupos epóxido que se logre la reacción más cuantitativa posible de todos los grupos epóxido. Por lo tanto, se prefiere que en la etapa b) el número total de grupos NH de todos los compuestos con funcionalidad amino (D) con respecto al número total de grupos epoxi de todos los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) sea de 0,8:1 a 20:1. de forma más preferida de 0,9:1 a 10:1, de forma aún más preferida de 1:1 a 5:1, de la forma más preferida de 1:1 a 3:1. El exceso de compuesto (D) puede eliminarse después de la reacción, por ejemplo mediante destilación, y reutilizarse si es necesario. En este contexto, cabe señalar que una molécula de amoníaco presenta exactamente tres grupos NH, un grupo amino primario exactamente dos y un grupo amino secundario exactamente uno.

La apertura del anillo de epóxido con aminas puede realizarse, dado el caso, en un disolvente tal como etanol, propanol, isopropanol o THF. Se prefiere evitar el uso de disolventes.

La reacción tiene lugar preferentemente en presencia de al menos un catalizador. El catalizador es homogéneamente soluble en la mezcla de reacción, puede añadirse como solución acuosa o está distribuido heterogéneamente en la misma en forma de sólido.

Se prefiere que el catalizador se seleccione del grupo que consiste en ácidos de Lewis y ácidos de Brønsted; de forma más preferida del grupo que consiste en agua, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio y bromuro de litio; de forma aún más preferida del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio y bromuro de litio, de forma incluso más preferida del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenol y bromuro de litio, de la forma más preferida bromuro de litio. El catalizador

es homogéneamente soluble en la mezcla de reacción, puede añadirse como solución acuosa o está distribuido heterogéneamente en la misma en forma de sólido.

5 El tipo y la cantidad de catalizador usado se seleccionan de modo que se realice una adición lo más rápida y cuantitativa posible del, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) a los grupos epóxido del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C). Preferentemente, el bromuro de litio, en forma de sólido o disuelto en agua, se utiliza en una proporción en masa del 0,05% al 15,0%, preferentemente del 0,2% al 10,0%, de la forma más preferida del 0,5% al 7,0% con respecto a la masa del, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D).

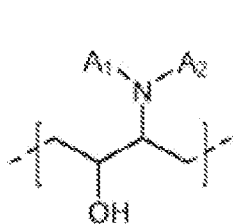
10 La reacción del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D), opcionalmente en presencia de un catalizador, se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 50 °C a 250 °C, de forma más preferida de 80 °C a 200 °C.

15 Los componentes se agitan durante algunas horas hasta que los grupos epóxido hayan reaccionado de la forma más completa posible. El análisis de grupos epóxido se puede llevar a cabo opcionalmente mediante análisis espectroscópico de RMN o mediante procedimientos conocidos de valoración del índice de epóxido (tal como se describe en los ejemplos).

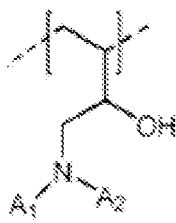
20 Las condiciones de reacción en la etapa b) se eligen preferentemente de modo que más del 90% de los grupos epóxido generados en la etapa a) reaccionen con apertura del anillo. Lo más preferido es que ya no sea detectable ningún grupos epoxi en el producto de la etapa b), es decir, en el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E).

25 Después de la reacción se eliminan preferentemente por destilación los compuestos con funcionalidad amino (D) dado el caso en exceso, así como, dado el caso, disolventes, agua y el catalizador, y se eliminan por filtración las sales precipitadas.

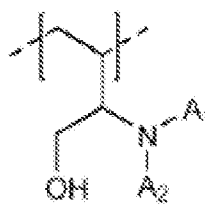
30 A partir de, en cada caso, un grupo epóxido de un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) se obtiene como resultado mediante la apertura del anillo por medio de un compuesto con funcionalidad amino (D) de fórmula A_1-NH-A_2 una unidad de repetición de fórmula (2a), (2b) o (2c):



Fórmula (2a)



Fórmula (2b)



Fórmula (2c)

35 En las fórmulas (2a), (2b) y (2c) los restos A_1 y A_2 son preferentemente, en cada caso, independientemente, restos orgánicos que pueden portar otros grupos amina o hidroxilo, o radicales hidrógeno. Los restos A_1 y A_2 , por lo tanto, pueden contener heteroátomos tales como nitrógeno y oxígeno y también pueden estar puenteados entre sí por medio de un resto orgánico tal como, por ejemplo, morfolina o piperidina. El compuesto con funcionalidad amino (D) de fórmula A_1-NH-A_2 también puede ser amoniaco. En el caso del amoniaco, tanto A_1 como A_2 son radicales de hidrógeno. Si, por ejemplo, se utiliza etanolamina como compuesto con funcionalidad amino (D), entonces en las fórmulas (2a), (2b) y (2c) el resto A_1 , es, por ejemplo, un resto hidroxietilo y el resto A_2 es un radical hidrógeno, es decir, $A_2 = H$. Cada grupo epóxido reaccionado da como resultado al menos un grupo OH en posición lateral.

45 Si se hace reaccionar una amina primaria como compuesto (D) con un grupo epóxido de un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C), siempre se forma un grupo amino secundario con un hidrógeno reactivo en el átomo de nitrógeno. Este grupo amino secundario puede unirse en una reacción posterior a otro grupo epóxido a través del grupo NH y unir así dos polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) entre sí. Las condiciones de reacción de la etapa b) se eligen preferentemente de modo que se suprima en gran medida esta reacción de unión.

50 En el caso de los polibutadienos (A) preferidos según la invención con una proporción predominante de unidades 1,4, entre las unidades de repetición de las fórmulas (2a), (2b) y (2c) predominan las de fórmula (2a).

55 Se prefiere que el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) contenga del 20% al 100%, de forma más preferida del 70% al 100%, de forma aún más preferida del 90% al 100%, de la forma más preferida del 95% al 100% de unidades de repetición de fórmula (2a) con respecto al número total de todas las unidades de repetición de las fórmulas (2a), (2b) y (2c).

La proporción de unidades de repetición de fórmulas (2a), (2b) y (2c) tomadas en conjunto es >0% (es decir, de >0% al 100%) con respecto al número total de todas las unidades de repetición del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino e hidroxilo (E).

5 Por consiguiente, el grado de aminación es >0% (es decir, de >0% al 100%).

Se prefiere que la proporción de unidades de repetición de fórmulas (2a), (2b) y (2c) tomadas en conjunto sea de >0% a <100%, de forma más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de la forma más preferida del 4% al 20% con respecto al número total de todas las unidades de repetición del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino e hidroxilo (E).

10 Por consiguiente, se prefiere que el grado de aminación sea de >0% a <100%, de forma más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de la forma más preferida del 4% al 20%.

15 Cuando se completa la reacción en la etapa b), el grado de aminación del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) corresponde al grado de epoxidación del polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) correspondiente.

20 **Etapas c)**

En la etapa c) del procedimiento según la invención se hace reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxi (F) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G).

25 El, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) obtenido en la etapa b) sirve en la etapa c) como compuesto de partida (iniciador) para la reacción con el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F). Con la apertura del anillo y preferentemente en presencia de un catalizador adecuado, el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) (en lo sucesivo también denominado simplemente "monómero" o "monómero epoxídico" o "epóxido") se añade a los grupos NH y/u OH del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) en una reacción de poliadición. Esto da lugar a la formación de polibutadienos con funcionalidad amino con cadenas de poliéter dispuestas en forma de peine (dispuestas en posición lateral), es decir, a la formación del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G). Los monómeros se añaden preferentemente a (al menos esencialmente) todos los grupos OH y a (al menos esencialmente) todos los grupos NH. Preferentemente, el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) es un polibutadieno lineal que está modificado con restos poliéter dispuestos en forma de peine (en posición lateral). Por lo tanto, se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) presente una cadena principal de polibutadieno lineal y restos poliéter dispuestos en posición lateral.

40 La reacción de la etapa c) es preferentemente una reacción de alcoxilación, es decir, una poliadición de óxidos de alquileo al, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E). Sin embargo, la reacción de la etapa c) también se puede llevar a cabo con compuestos de glicidilo como alternativa o adicionalmente a los óxidos de alquileo.

45 Por lo tanto, se prefiere que el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi utilizado en la etapa c) se seleccione del grupo de óxidos de alquileo, de forma más preferida del grupo de óxidos de alquileo con 2 a 18 átomos de carbono, de forma aún más preferida del grupo de óxidos de alquileo con 2 a 8 átomos de carbono, de la forma más preferida del grupo formado por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de *cis*-2-butileno, óxido de *trans*-2-butileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno; y/o que el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi utilizado en la etapa c) se seleccione del grupo de compuestos de glicidilo, de forma más preferida del grupo de compuestos de glicidilo monofuncionales, de la forma más preferida del grupo que consiste en fenil glicidil éter, *o*-cresil glicidil éter, *tert*-butilfenil glicidil éter, alil glicidil éter, butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, glicidil éter de alcohol graso C₁₂/C₁₄ y glicidil éter de alcohol graso C₁₃/C₁₅.

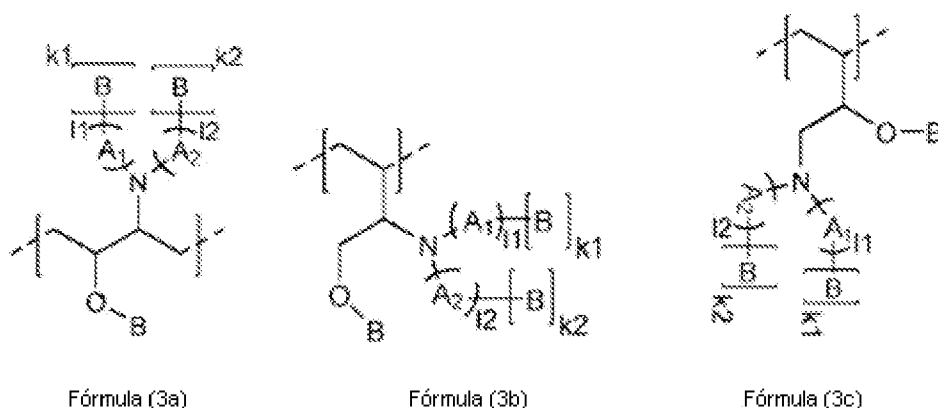
55 Los monómeros se pueden añadir opcionalmente individualmente en forma pura, alternativamente uno tras otro en cualquier orden de dosificación, pero también en forma de mezcla al mismo tiempo. Por lo tanto, la secuencia de las unidades monoméricas en la cadena de poliéter resultante está sujeta a una distribución en bloques o una distribución estadística o una distribución gradual en el producto final.

60 Mediante el procedimiento según la invención se crean cadenas de poliéter dispuestas en posición lateral en el polibutadieno, que se caracterizan por que pueden producirse de forma selectiva y reproducible en cuanto a estructura y masa molar.

65 La secuencia de unidades monoméricas puede formarse de forma variable dentro de amplios límites mediante el orden de adición.

Las masas molares de los restos poliéter dispuestos en posición lateral pueden variarse según el procedimiento según la invención dentro de amplios límites y pueden controlarse de forma selectiva y reproducible mediante la relación molar de los monómeros añadidos con respecto a los grupos NH y OH del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxí y amino (E) obtenido en la etapa b).

5 Los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) producidos según la invención se caracterizan preferentemente por que contienen restos B unidos a la cadena principal de polibutadieno a través de un grupo amino y/o éter según las fórmulas (3a), (3b) y (3c),



10 Los restos A₁ y A₂ son, en cada caso independientemente, restos orgánicos, preferentemente con 1 a 22, de la forma más preferida con 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar los restos A₁ y A₂ unidos covalentemente entre sí. A este respecto, los restos A₁ y A₂ pueden contener heteroátomos, preferentemente nitrógeno y oxígeno.

15 Los índices k₁ y k₂ en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) son, en cada caso independientemente, números enteros de 0 a 8, preferentemente de 0 a 6, de la forma más preferida de 0 a 4. Además, los índices l₁ e l₂ en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) son números enteros y, en cada caso independientemente, 0 o 1. Por lo tanto, los restos B formados mediante alcoxilación pueden estar presentes unidos k₁ veces o, respectivamente, k₂ veces a los restos A₁ o A₂, realizándose la unión química a través de un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno que forma parte de A₁ y A₂. Los restos B formados por alcoxilación también pueden estar presentes de forma directamente unida al átomo de nitrógeno mostrado. Si en las fórmulas (2a), (2b) o (2c) el resto A₁ o A₂ es un radical hidrógeno, entonces en las fórmulas (3a), (3b) o, respectivamente, (3c) el índice l₁ o, respectivamente, l₂ es igual a 0 y k₁ o, respectivamente, k₂ es igual a 1, es decir, el resto A₁ o A₂ correspondiente no está presente en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) y en su lugar un resto poliéter B está unido directamente al átomo de nitrógeno representado. Por lo tanto, un grupo N-H en las fórmulas (2a), (2b) o (2c) se reemplaza por un grupo N-B. Si en las fórmulas (2a), (2b) o (2c) el resto A₁ o A₂ es un resto orgánico, entonces en las fórmulas (3a), (3b) o, respectivamente, (3c) el índice l₁ o, respectivamente, l₂ es igual a 1. Si en las fórmulas (2a), (2b) o (2c) tanto A₁ como A₂ son radicales hidrógeno, entonces en las fórmulas (3a), (3b) o, respectivamente, (3c) los índices l₁ y l₂ son iguales a 0 y k₁ y k₂ son iguales a 1, es decir, los restos A₁ y A₂ no están presentes en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) y los restos poliéter B están unidos directamente al átomo de nitrógeno representado. Los dos grupos N-H de las fórmulas (2a), (2b) o (2c) se reemplazan, respectivamente, por un grupo N-B.

35 Si como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b) se utiliza, por ejemplo, una alquilamina primaria y el resto alquilo no presenta otros grupos reactivos frente a epóxidos, tales como, por ejemplo, grupos OH o NH, entonces, por ejemplo, se aplica que l₁ = 1, k₁ = 0, l₂ = 0 y k₂ = 1.

40 Si, por ejemplo, se usa la amina primaria etanolamina como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b), entonces A₁, por ejemplo, es un resto bivalente de fórmula -CH₂CH₂O-, que en esta representación está unido al átomo de nitrógeno del grupo amino a través del átomo de carbono por la izquierda y a un resto B a través del átomo de oxígeno por la derecha, es decir, se aplica que l₁ = 1, k₁ = 1, l₂ = 0 y k₂ = 1.

45 Si, por ejemplo, se usa la amina primaria tris(hidroximetil)aminometano (TRIS, 2-amino-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol) como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b), entonces A₁, por ejemplo, es un resto tetravalente de fórmula -C(CH₂O)-₃, que en esta representación está unido al átomo de nitrógeno del grupo amino a través del átomo de carbono por la izquierda y a un resto B (y por tanto a un total de tres restos B) a través de los tres átomos de oxígeno por la derecha, es decir, se aplica que l₁ = 1, k₁ = 3, l₂ = 0 y k₂ = 1.

50 Si, por ejemplo, se usa la amina secundaria dietanolamina como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b), entonces A₁ y A₂, por ejemplo, son restos bivalentes de fórmula -CH₂CH₂O-, que en esta representación están

unidos al átomo de nitrógeno del grupo amino a través del átomo de carbono por la izquierda y a un resto B a través del átomo de oxígeno por la derecha, es decir, se aplica que: $l_1 = 1$, $k_1 = 1$, $l_2 = 1$ y $k_2 = 1$.

5 Si, por ejemplo, se usa la amina secundaria N-metiletanolamina como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b), entonces, por ejemplo, A_1 es un grupo metilo y A_2 un resto bivalente de fórmula $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, que en esta representación está unido al átomo de nitrógeno del grupo amino a través del átomo de carbono por la izquierda y al resto B a través del átomo de oxígeno por la derecha, es decir, se aplica que: $l_1 = 1$, $k_1 = 0$, $l_2 = 1$ y $k_2 = 1$.

10 Si, por ejemplo, se usa la amina secundaria piperidina como compuesto con funcionalidad amino (D) en la etapa b), entonces A_1 y A_2 están unidos covalentemente entre sí y forman juntos el resto bivalente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, que en esta representación está unido tanto por la izquierda como por la derecha al átomo de nitrógeno del grupo amino, es decir, se aplica que: $l_1 = 1$, $k_1 = 0$, $l_2 = 1$ y $k_2 = 0$.

15 Por lo tanto, de la reacción de alcoxilación se obtiene preferentemente exactamente un resto B dispuesto en posición lateral a partir de (al menos casi) cada grupo OH y NH dispuesto en posición lateral del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E). El resto B está formado a su vez por uno o varios monómeros, preferentemente por varios monómeros, que constituyen el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) utilizado. Es posible, aunque menos preferido, que en la reacción de alcoxilación no se obtenga como resultado un resto B dispuesto en posición lateral a partir de cada grupo OH o NH del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E), sino que solo una parte, pero preferentemente la mayoría, de los grupos OH y NH se hagan reaccionar en la etapa c).

20 En el contexto de la invención se pueden utilizar en principio todos los catalizadores de alcoxilación conocidos por el experto, por ejemplo catalizadores básicos tales como hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, aminas, guanidinas, amidinas, compuestos de fósforo tales como trifenilfosfina, así como también catalizadores de ácido de Brønsted y ácido de Lewis tales como SnCl_4 , SnCl_2 , SnF_2 , BF_3 y complejos de BF_3 , así como catalizadores de cianuro bimetalico (DMC). Dado el caso, se puede prescindir de la adición de un catalizador.

30 Antes de la alimentación del epóxido, es decir, antes de la adición del, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) utilizado, se inertiza el reactor, que está parcialmente lleno con el iniciador y, opcionalmente, con el catalizador, por ejemplo con nitrógeno. Esto se consigue, por ejemplo, haciendo el vacío y alimentado nitrógeno varias veces alternativamente. Es ventajoso hacer el vacío en el reactor después de la inyección final de nitrógeno por debajo de 200 mbar. Por lo tanto, la adición de la primera cantidad de monómero epoxídico tiene lugar preferentemente en el reactor en el que se ha hecho el vacío. La dosificación de los monómeros se realiza con agitación y, dado el caso, enfriamiento, para eliminar el calor de reacción liberado y mantener la temperatura de reacción preseleccionada. Como iniciador se puede utilizar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino y hidroxilo (E), o como iniciador también se puede utilizar un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) que ya se ha producido de forma correspondiente al procedimiento según la invención, tal como se describirá a continuación.

40 En una forma de realización particular se puede prescindir de la adición de un catalizador al iniciar la adición de monómero. Este es el caso, por ejemplo, si los grupos amino unidos al polibutadieno son suficientemente reactivos. Si el polibutadieno contiene un número suficiente de funciones NH nucleofílicas, el propio iniciador cataliza la reacción de alcoxilación. La velocidad de reacción generalmente disminuye con la longitud de la cadena de poliéter. Para conseguir restos poliéter B de mayor peso molecular, puede ser necesario o beneficioso añadir uno de los catalizadores mencionados anteriormente en un punto temporal posterior de la reacción de alcoxilación.

45 **Catálisis DMC**

50 Preferentemente se utilizan catalizadores DMC de zinc/cobalto, en particular aquellos que contienen hexacianocobaltato (III) de zinc. Preferentemente se utilizan los catalizadores DMC descritos en los documentos US 5.158.922, US 20030119663, WO 01/80994. Los catalizadores pueden ser amorfos o cristalinos.

55 Se prefiere que la concentración de catalizador sea de >0 wppm a 1000 wppm, de forma más preferida de >0 wppm a 700 wppm, de la forma más preferida de >10 wppm a 500 wppm (partes por millón en peso), con respecto a la masa total de los productos producidos.

60 Preferentemente, el catalizador se dosifica una sola vez al reactor. Preferentemente este debe estar limpio, seco y desprovisto de impurezas básicas que puedan inhibir el catalizador DMC. Preferentemente, la cantidad de catalizador deberá ajustarse de modo que exista suficiente actividad catalítica para el procedimiento. El catalizador se puede dosificar como sólido o en forma de una suspensión del catalizador. Si se utiliza una suspensión, el iniciador es especialmente adecuado como agente de suspensión.

65 Para iniciar la reacción catalizada por DMC, puede ser ventajoso activar en primer lugar el catalizador con una porción del, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F), seleccionado preferentemente del grupo de óxidos de alquileno, en particular con óxido de propileno y/u óxido de etileno. Una vez que ha comenzado la reacción de alcoxilación, puede comenzar la adición continua de monómero.

La temperatura de reacción en el caso de una reacción catalizada por DMC en la etapa c) es preferentemente de 60 °C a 200 °C, de forma más preferida de 90 °C a 160 °C y de la forma más preferida de 100 °C a 140 °C.

5 La presión interna del reactor en el caso de una reacción catalizada por DMC en la etapa c) es preferentemente de 0,02 bar a 100 bar, de forma más preferida de 0,05 bar a 20 bar, de la forma más preferida de 0,1 bar a 10 bar (absoluto).

10 De la forma más preferida, una reacción catalizada por DMC en la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 140 °C y una presión de 0,1 bar a 10 bar.

15 La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, por ejemplo, para reducir la viscosidad. La adición de epóxido, una vez finalizada, viene seguida preferentemente de una posreacción para completar la reacción. La posreacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, continuando la reacción en las condiciones de reacción (es decir, manteniendo la temperatura, por ejemplo) sin la adición de materiales de partida. El catalizador DMC normalmente permanece en la mezcla de reacción.

20 Los epóxidos que no han reaccionado y eventualmente otros componentes volátiles se pueden eliminar después de la reacción mediante destilación al vacío, extracción por arrastre de vapor o gas u otros procedimientos de desodorización. Después, el producto terminado se filtra a <100 °C para eliminar cualquier sustancia que confiera turbidez que pueda estar eventualmente presente.

Catálisis básica

25 Como alternativa a los catalizadores DMC también se pueden utilizar catalizadores básicos en la etapa c). Son especialmente adecuados los alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio y metóxido de potasio, que se añaden en forma sólida o en forma de sus soluciones metanólicas. Además se pueden utilizar todos los hidróxidos de metales alcalinos, en particular hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, tanto en forma sólida como, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas o alcohólicas. Además, según la invención también se pueden utilizar compuestos nitrogenados básicos, preferentemente aminas, guanidinas y amidinas, muy preferentemente aminas terciarias tales como trimetilamina y trietilamina.

30 Se prefiere usar los catalizadores básicos en una concentración de >0% en moles al 100% en moles, de forma más preferida de >0% en moles al 50% en moles, de la forma más preferida del 3% en moles al 40% en moles, con respecto a la suma de los grupos OH y NH del iniciador.

35 La temperatura de reacción en el caso de una reacción catalizada de forma básica en la etapa c) es preferentemente de 80 °C a 200 °C, de forma más preferida de 90 °C a 160 °C y de la forma más preferida de 100 °C a 160 °C.

40 La presión interna del reactor en el caso de una reacción catalizada de forma básica en la etapa c) es preferentemente de 0,2 bar a 100 bar, de forma más preferida de 0,5 bar a 20 bar, de la forma más preferida de 1 bar a 10 bar (absoluto).

De la forma más preferida, la reacción catalizada de forma básica en la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 160 °C y una presión de 1 bar a 10 bar.

45 Opcionalmente, la reacción se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado. La adición de epóxido, una vez finalizada, viene seguida preferentemente de una posreacción para completar la reacción. La posreacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, continuando la reacción en las condiciones de reacción sin la adición de materiales de partida. Los epóxidos que no han reaccionado y eventualmente otros componentes volátiles se pueden eliminar después de la reacción mediante destilación al vacío, extracción por arrastre de vapor o gas u otros procedimientos de desodorización. A este respecto, se eliminan los catalizadores volátiles, tales como, por ejemplo, las aminas volátiles.

50 Para neutralizar los productos básicos se añaden ácidos tales como ácido fosfórico o ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos tales como ácido acético y ácido láctico. Se prefiere el uso de ácido fosfórico acuoso y ácido láctico. La cantidad de ácido usado depende de la cantidad de catalizador básico usado previamente. El polibutadieno básico con restos poliéter dispuestos en posición lateral se agita en presencia del ácido preferentemente a 40 °C-95 °C y después se destila en seco en una destilación al vacío a <100 mbar y a 80 °C-130 °C. El producto neutralizado finalmente se filtra, preferentemente a <100 °C, para eliminar las sales precipitadas.

55 Se prefiere que los productos finales según la invención tengan un contenido de agua <0,2% (indicado como una proporción en masa con respecto a la masa total del producto final) y un índice de acidez <0,5 mg de KOH/g y estén prácticamente exentos de fosfato.

Productos como iniciadores

65

No siempre es posible conseguir la masa molar deseada del producto final en una sola etapa de reacción, en particular en una etapa de alcoxilación. En particular, si se desean cadenas laterales de poliéter largas y/o el iniciador de la etapa b), es decir, al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E), tiene una alta funcionalidad de grupos OH y NH, se deben añadir grandes cantidades de monómeros epoxídicos. La geometría del reactor a veces no lo permite. Los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) producidos según la invención según la etapa c) portan en cada caso un grupo OH en los extremos de sus restos poliéter dispuestos en posición lateral y, por lo tanto, son adecuados por su parte como iniciadores para la formación de productos secundarios de mayor peso molecular. En el contexto de la invención representan precursores y compuestos de partida para la síntesis de polibutadienos con restos poliéter más largos. La reacción del, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) puede realizarse en varias subetapas de la etapa c).

Un producto obtenido mediante catálisis DMC según la etapa c) se puede alcoxilar según la invención opcionalmente mediante catálisis DMC o utilizando uno de los catalizadores básicos o ácidos mencionados anteriormente mediante una nueva adición de monómeros epoxídicos. Opcionalmente, se puede añadir catalizador DMC adicional, por ejemplo para aumentar la velocidad de reacción durante el alargamiento de la cadena.

Asimismo, un producto de la etapa c) producido usando catálisis básica se puede alcoxilar para obtener pesos moleculares más altos mediante catálisis, opcionalmente, básica, ácida o DMC. En la etapa c) se omite ventajosamente la neutralización si la intención es hacer reaccionar adicionalmente el precursor básico con monómeros usando catálisis básica. Opcionalmente, se puede añadir catalizador básico adicional, por ejemplo para aumentar la velocidad de reacción durante el alargamiento de la cadena.

Etapa opcional d)

En una etapa adicional opcional d), el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) se hace reaccionar con al menos un reactivo de encapsulación terminal (H) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter con encapsulación terminal. A este respecto, los restos B del polibutadieno modificado con poliéter (G), que presentan grupos hidroxilo terminales, se hacen reaccionar posteriormente de forma terminal para dar grupos éster, éter, uretano y/o carbonato. El experto en la técnica conoce la encapsulación terminal de poliéteres, tal como, por ejemplo, la esterificación con ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular la acetilación por medio de anhídrido de ácido acético, la eterificación con hidrocarburos halogenados, en particular la metilación con cloruro de metilo según el principio de síntesis de éter de Williamson, la uretanización mediante reacción de los grupos OH con isocianatos, especialmente con monoisocianatos tales como isocianato de estearilo, y la carbonatación mediante reacción con carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

Etapa opcional e)

En una etapa opcional e), se aclara el color del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K). Si la etapa opcional e) sigue a la etapa opcional d), se aclara el color del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter con encapsulación terminal. Si, por el contrario, se omite la etapa opcional d), la etapa opcional e) sigue a la etapa c) del procedimiento según la invención y se aclara el color del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G). El aclarado se puede conseguir, por ejemplo, mediante la adición de carbón activado, preferentemente en un disolvente adecuado, o mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Etapa opcional f)

En una etapa opcional f), al menos algunos de los grupos amino del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) se hacen reaccionar con un ácido o un reactivo de cuaternización tal como haluros de alquilo y bencilo, sulfato de dimetilo o ácido cloroacético o, respectivamente, cloroacetato de sodio para formar grupos de amonio cuaternario. La etapa f) puede llevarse a cabo opcionalmente después de la etapa c) o después de la etapa opcional d) o después de la etapa opcional e). Después de la cuaternización, los productos se pueden disolver o dispersar, por ejemplo, en agua o disolventes orgánicos.

Reactores

Como reactores para el procedimiento según la invención se pueden utilizar en principio todos los tipos de reactores adecuados, que permitan controlar la reacción y la posible generación de calor. La reacción se puede llevar a cabo de forma conocida en la técnica de procedimientos de forma continua, semicontinua o por lotes y se puede coordinar de forma flexible con las instalaciones tecnológicas de producción existentes. Además de los reactores de tanque agitado convencionales, también se pueden utilizar reactores de bucle de chorro con fase gaseosa y tubos intercambiadores de calor internos, tal como se describen en el documento WO 01/062826. Además, se pueden utilizar reactores de bucle sin fase gaseosa.

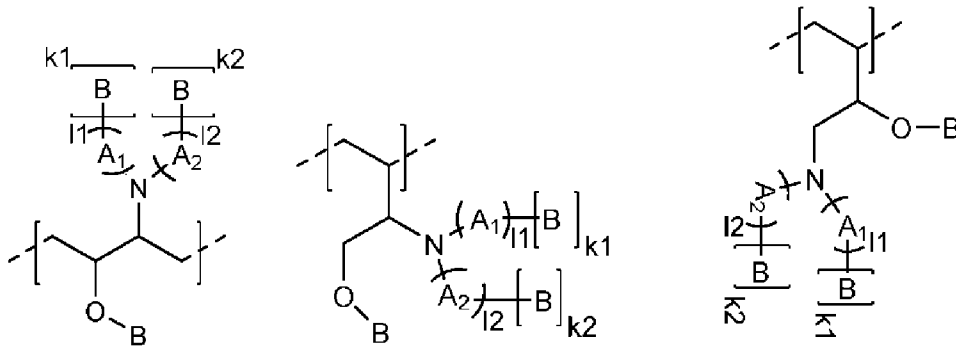
Polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter

Un objeto de la presente invención son además polibutadienos con funcionalidad amino modificados con restos poliéter dispuestos en forma de peine (en posición lateral, lateralmente), tales como los que se pueden producir según el procedimiento según la invención.

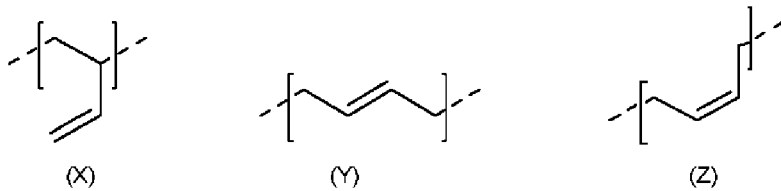
5 Por lo tanto, otro objeto de la invención es un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K), que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

10 Preferentemente, el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es un polibutadieno lineal que está modificado con restos poliéter dispuestos en forma de peine (en posición lateral, lateralmente). Por lo tanto, se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) presente una cadena principal de polibutadieno lineal y restos poliéter dispuestos en posición lateral.

15 Otro objeto de la invención es también un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K), que se puede obtener preferentemente según el procedimiento según la invención, caracterizado por que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) contiene unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en los restos bivalentes



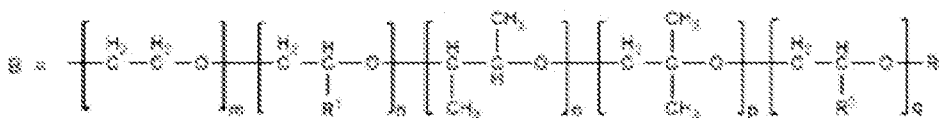
20 (U) (V) (W)



25 en los que
A₁ y A₂

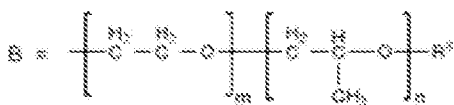
30 son, en cada caso independientemente, restos orgánicos, preferentemente con 1 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida con 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar los restos A₁ y A₂ unidos covalentemente entre sí,

35 B
es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4a),



Fórmula (4a);

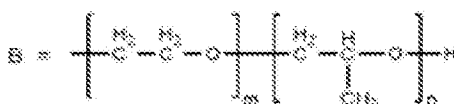
40 preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4b),



Fórmula (4b);

de la forma más preferida es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4c),

5



Fórmula (4c);

R¹

10 es, en cada caso independientemente, un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 16 átomos de carbono; preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo; de la forma más preferida es, en cada caso independientemente, un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;

15 R²

es un resto de fórmula -CH₂-O-R³;

R³

20 es, en cada caso independientemente, un resto hidrocarburo monovalente con 3 a 18 átomos de carbono; preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto alilo, un resto butilo, un resto alquilo con 8 a 15 átomos de carbono o un resto fenilo que puede estar sustituido con restos monovalentes seleccionados de entre restos hidrocarbonados con 1 a 4 átomos de carbono; de la forma más preferida es un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;

25

R⁴

30 es, en cada caso independientemente, un resto orgánico monovalente con 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, preferentemente hidrógeno;

30

y

35 k₁ y k₂ son, en cada caso independientemente, números enteros de 0 a 8, preferentemente de 0 a 6, de forma más preferida de 0 a 4;

l₁ y l₂ son números enteros y, en cada caso independientemente, son 0 o 1;

40 m, n, o, p y q son, en cada caso independientemente, números racionales de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma más preferida de 0 a 100, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma más preferida superior a 10;

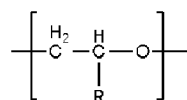
40

45 la suma de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) es >0%;

estando incluida cada permutación de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) y de las unidades de repetición en el resto B.

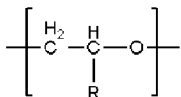
50 A este respecto, los restos R¹, R², R³ y R⁴, en cada caso independientemente, pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, o estar sustituidos o no sustituidos.

La notación general



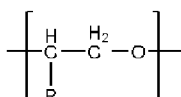
con R = R¹ o R² en la fórmula (4a) o R = CH₃ en las fórmulas (4b) y (4c), a este respecto, representa tanto una unidad de fórmula

5



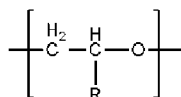
como una unidad de fórmula

10

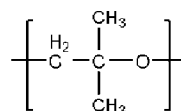


pero preferentemente una unidad de fórmula

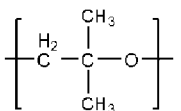
15



La notación general

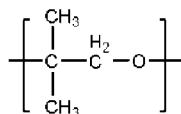


20 en la fórmula (4a) representa, a este respecto, tanto una unidad de fórmula



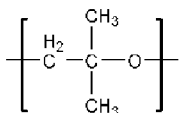
como una unidad de fórmula

25



pero preferentemente una unidad de fórmula

30



35

Se prefiere además que el resto R⁴ se seleccione, en cada caso independientemente, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 18 átomos de carbono, restos acilo -C(=O)R⁵, restos uretano -C(=O)NH-R⁶, restos carbonato -C(=O)O-R⁷ e hidrógeno; preferentemente R⁴ se selecciona, en cada caso independientemente, del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, restos alquileo con 1 a 18 átomos de carbono, restos acilo -C(=O)R⁵, restos uretano -C(=O)NH-R⁶, restos carbonato -C(=O)O-R⁷ e hidrógeno; de la forma más preferida R⁴ es hidrógeno; pretendiéndose que el término "hidrógeno" represente un resto hidrógeno/un radical hidrógeno.

40

R⁵ es, en cada caso independientemente, un resto alquilo o alquenido con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, de la forma más preferida un resto metilo.

R⁶ es, en cada caso independientemente, un resto alquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 6 a 18 átomos de carbono.

R⁷ es, en cada caso independientemente, un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 2 átomos de carbono.

5 Según la invención, la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es >0%, es decir, de >0% al 100%.

10 A la inversa, esto significa que la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (X), (Y) y (Z) dividida por la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es <100% (es decir, de <100% al 0%).

15 Esto significa que >0% (es decir, de >0% al 100%) del número total de unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) están modificadas con poliéter.

15 Esto también significa que <100% (es decir, de <100% al 0%) del número total de unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) no están modificadas con poliéter.

20 Esto significa además que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en (U), (V) y (W).

25 A este respecto, se prefiere que la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea preferentemente de >0% a <100%, de forma más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de la forma más preferida del 4% al 20%.

30 Esto significa que preferentemente de >0% a <100%, de forma aún más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de la forma más preferida del 4% al 20% del total de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) están modificadas con poliéter.

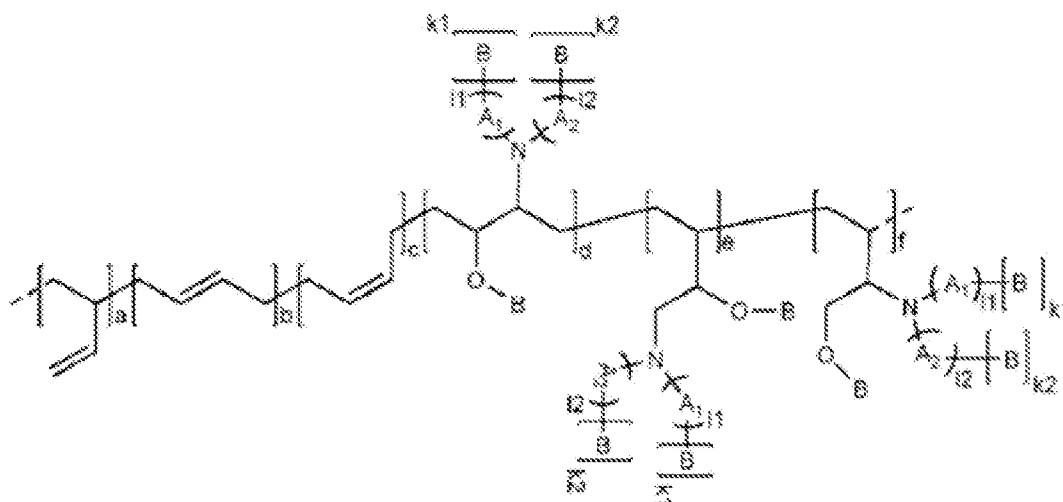
35 A este respecto, se prefiere además que la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (X), (Y) y (Z) dividida por la suma (el número total) de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea de <100% a >0%, de forma más preferida de <100% al 30%, de forma aún más preferida del 99% al 50%, de forma más preferida del 98% al 60%, de forma más preferida del 97% al 70%, de la forma más preferida del 96% al 80%.

40 Esto significa que preferentemente de <100% a >0%, de forma aún más preferida de <100% al 30%, de forma aún más preferida del 99% al 50%, de forma aún más preferida del 98% al 60%, de forma aún más preferida del 97% al 70%, de la forma más preferida del 96% al 80% del total de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) no están modificadas con poliéter.

45 Se prefiere que la proporción en masa de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) tomadas en conjunto con respecto a la masa total del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea al menos el 80%, de forma más preferida al menos el 90%, de forma aún más preferida al menos el 99%, de la forma más preferida el 100%.

50 Se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) esté constituido esencialmente o completamente por las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea un polibutadieno de fórmula (5) provisto de restos poliéter dispuestos en posición lateral.



Fórmula (5),

5 en el que la proporción de las unidades de repetición modificadas con poliéter que se muestran en la fórmula (5), con respecto a la suma de todas las unidades de repetición que se muestran en la fórmula (5), es >0% (es decir, de >0% al 100%), de forma más preferida de >0% a <100%, de forma aún más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de la forma más preferida del 4% al 200, en el que la proporción se calcula como $[(d+e+f)/(a+b+c+d+e+f)] * 100\%$.

10 Esto significa que la proporción de unidades de repetición no modificadas con poliéter que se muestran en la fórmula (5), con respecto a la suma de todas las unidades de repetición que se muestran en la fórmula (5), es <100 % (es decir, de <100% al 0%), preferentemente de <100% a >0%, de forma más preferida de <100% al 30%, de forma aún más preferida del 99% al 50%, de forma aún más preferida del 98% al 60%, de forma aún más preferida del 97% al 70%, de la forma más preferida del 96% al 80%, calculándose la proporción según $[(a+b+c)/(a+b+c+d+e+f)] * 100\%$.

15 Las unidades de repetición con los índices a, b, c, d, e y f están distribuidas aleatoriamente y estadísticamente a lo largo de la cadena de polibutadieno. Por lo tanto, todos los valores de índice indicados deben entenderse como valores promedio.

20 Se prefiere que la proporción en masa de todas las unidades de repetición con los índices a, b, c, d, e y f tomadas en conjunto con respecto a la masa total del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea de al menos el 80%, de forma más preferida al menos el 90%, de forma más preferida al menos el 99%, de la forma más preferida el 100%.

25 Se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) esté constituido esencialmente o completamente por unidades de repetición con los índices a, b, c, d, e y f.

30 Se prefiere además que los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) o, respectivamente, (K) se caractericen por que del 0% al 80%, de forma más preferida del 0% al 30%, de forma aún más preferida del 0% al 10% y de la forma más preferida del 0% al 5% de los dobles enlaces contenidos sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 20% al 100%, de forma más preferida del 70% al 100%, de forma aún más preferida del 90% al 100% y de la forma más preferida del 95% al 100% de los dobles enlaces contenidos sean dobles enlaces 1,4.

35 Por lo tanto, en el contexto de la invención se prefieren compuestos de fórmula (5) con un contenido del 0% al 80% de dobles enlaces 1,2-vinílicos (índice a) y del 20% al 100% de dobles enlaces 1,4 (suma de índices b y c), de forma más preferida con del 0% al 30% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% de dobles enlaces 1,4, de forma aún más preferida con del 0% al 10% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% de dobles enlaces 1,4 y de la forma más preferida del 0% al 5% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 95% al 100% de dobles enlaces 1,4 con respecto al número total de unidades de repetición que contienen dobles enlaces (suma a + b + c). La proporción de dobles enlaces 1,4-*trans* (índice b) y 1,4-*cis* (índice c) es arbitraria.

40 Los más preferidos son los compuestos de fórmula (5) con un contenido de >95% de unidades de repetición con índice d con respecto a la suma de las unidades de repetición d + e + f. La relación de las unidades de repetición e y f entre sí es arbitraria.

45 La masa molar promedio en número M_n , la masa molar promedio en peso M_w y la polidispersidad de la parte de polibutadieno del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) son

arbitrarias. Por parte de polibutadieno se entiende, a este respecto, la parte del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) que procede del polibutadieno (A) utilizado según el procedimiento. En la fórmula (5) se entiende por parte del polibutadieno del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) la parte del polímero que resulte del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) menos los restos $[B]_{k1}(A_1)_{l1}-N-(A_2)_{l2}-[B]_{k2}$ y B-O. Esto también se aplica correspondientemente al polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) mencionado anteriormente que comprende unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en las unidades de repetición bivalentes (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Se prefiere que la masa molar promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea de 200 g/mol a 20.000 g/mol, de forma más preferida de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de la forma más preferida de 700 g/mol a 5.000 g/mol.

Alternativamente, se prefiere que la masa molar promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) sea de 2100 g/mol a 20000 g/mol, de forma más preferida de 2200 g/mol a 10000 g/mol, de la forma más preferida de 2300 g/mol a 5000 g/mol.

La masa molar promedio en número M_n de la parte de polibutadieno es la masa molar promedio en número M_n del polibutadieno (A) subyacente.

Se prefiere además que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) presente en promedio numérico de 5 a 360, preferentemente de 10 a 180, de la forma más preferida de 15 a 90 unidades de repetición, seleccionándose las unidades de repetición del grupo que consiste en (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Alternativamente, se prefiere que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) presente en promedio numérico de 35 a 360, preferentemente de 40 a 180, de la forma más preferida de 45 a 90 unidades de repetición, seleccionándose las unidades de repetición del grupo que consiste en (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Los más preferidos son aquellos polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) o, respectivamente, (K) que se derivan de los polibutadienos (A) descritos anteriormente Polyvest® 110 y Polyvest® 130 de Evonik Industries AG / Evonik Operations GmbH, así como Lithene ultra AL y Lithene ActiV 50 de Synthomer PLC.

La masa molar y la polidispersidad de los restos B son arbitrarias. Sin embargo, se prefiere que la masa molar promedio del resto B sea de 30 g/mol a 20 000 g/mol, de forma más preferida de 50 g/mol a 10 000 g/mol, de forma aún más preferida de 100 g/mol a 5000 g/mol, de la forma más preferida de 150 g/mol a 1000 g/mol. La masa molar promedio de los restos B se puede calcular a partir del peso de los monómeros utilizados con respecto al número de grupos OH y NH del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E). Si se utilizan, por ejemplo, 40 g de óxido de etileno y la cantidad total de todos los grupos OH y NH del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) es de 0,05 moles, la masa molar promedio del resto B es de 800 g/mol.

Los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) o, respectivamente, (K) son líquidos, pastosos o sólidos según su composición y masa molar.

La masa molar promedio en número (M_n) de los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es preferentemente de 1.000 g/mol a 50.000 g/mol, de forma más preferida de 1.500 g/mol a 40.000 g/mol, de forma aún más preferida de 2.000 g/mol a 30.000 g/mol, de la forma más preferida de 3.000 g/mol a 10.000 g/mol.

Su polidispersidad (M_w/M_n) puede variar en un amplio intervalo. La polidispersidad del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es preferentemente de 1,5 a 10, de forma más preferida de 2 a 8, de la forma más preferida de 3 a 5.

En los ejemplos enumerados a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo alcance resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, se limite a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Ejemplos:

Procedimientos generales

Cromatografía de permeación en gel (GPC):

Las mediciones de GPC para determinar la polidispersidad (M_w/M_n), la masa molar promedio en peso (M_w) y la masa molar promedio en número (M_n) de los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) se llevaron a cabo en las siguientes

condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, caudal 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de polipropilenglicol. Las mediciones de GPC para determinar la polidispersidad (M_w/M_n), la masa molar promedio en peso (M_w) y la masa molar promedio en número (M_n) de los polibutadienos (A) pueden llevarse a cabo del mismo modo.

Las mediciones de GPC para determinar la polidispersidad (M_w/M_n), la masa molar promedio en peso (M_w) y la masa molar promedio en número (M_n) de los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter (G) se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas Jordi DVB 500 Å (longitud 30 cm), lecho mixto Jordi DVB (longitud 30 cm), temperatura 30 °C, THF / trietilamina como fase móvil, caudal 0,4 ml/min, concentración de muestra 3 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de poliestireno. Las mediciones de GPC para determinar la polidispersidad (M_w/M_n), la masa molar promedio en peso (M_w) y la masa molar promedio en número (M_n) de los polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter con encapsulación terminal (K) pueden llevarse a cabo del mismo modo.

Determinación del contenido de unidades 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2 en el polibutadieno:

La determinación del contenido de unidades 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2 se puede realizar utilizando espectroscopia de RMN de ^1H . Este procedimiento es habitual para los expertos en la técnica.

Determinación del contenido de grupos epóxido en el polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) (contenido de epóxido, grado de epoxidación):

La determinación del contenido de grupos epóxido se realizó utilizando espectroscopía de RMN de ^{13}C . Se utilizó un espectrómetro de RMN del tipo Bruker Avance 400. Las muestras se disolvieron en deuterocloroformo. El contenido de epóxido se define como la proporción de unidades de butadieno epoxidado en % en moles con respecto al total de todas las unidades de repetición presentes en la muestra. Esto corresponde al número de grupos epóxido del polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) dividido por el número de dobles enlaces del polibutadieno (A) utilizado.

Determinación del índice de acidez:

La determinación del índice de acidez se realizó mediante un procedimiento de valoración basado en la norma DIN EN ISO 2114.

Ejemplos de síntesis:

Etapa a), producción de polibutadienos epoxidados.

Ejemplo A1:

Para producir un polibutadieno epoxidado se utilizó un polibutadieno de fórmula (1) con la estructura $x=1\%$, $y=24\%$ y $z=75\%$ (Polyvest[®] 110). Según el estado de la técnica, se dispusieron en un reactor de 5 litros en atmósfera de nitrógeno 1500 g de Polyvest[®] 110 y 146,3 g de ácido fórmico conc. en 1500 g de cloroformo a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente gota a gota 540 g de solución al 30% de H_2O_2 (30% en peso de H_2O_2 con respecto a la masa total de la solución acuosa) y después la solución se calentó a 50 °C durante 7 horas. Una vez concluida la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se separó la fase orgánica y esta se lavó aun cuatro veces con H_2O dest. Se eliminaron por destilación el exceso de cloroformo y el agua restante. Se obtuvieron 1481 g del producto, al que se añadieron 1000 ppm de Irganox[®] 1135, y se almacenó en atmósfera de nitrógeno. La evaluación por medio de RMN de ^{13}C indicó un grado de epoxidación de aproximadamente el 15,8% de los dobles enlaces. La evaluación mediante GPC dio como resultado: $M_w=4690$ g/mol; $M_n=1982$ g/mol; $M_w/M_n = 2,4$.

Etapa b), producción de polibutadienos con funcionalidad amino

Ejemplo B1:

Para producir un polibutadieno con funcionalidad amino con un grado de aminación de aproximadamente 15,8% se usó el polibutadieno epoxidado preparado en el ejemplo A1. A este respecto, el grado de aminación es el número de grupos amino del polibutadieno con funcionalidad amino dividido por el número de dobles enlaces del polibutadieno utilizado en la etapa a). Para la preparación se dispusieron 800 g del polibutadieno epoxidado con 136,3 g de etanolamina y 6,8 g de bromuro de litio en un matraz de cuatro bocas de 1 litro en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación a 180 °C. La mezcla se agitó a esta temperatura durante 15 horas. Durante la reacción la viscosidad aumentó. Una vez finalizada la reacción se eliminaron los componentes volátiles mediante destilación a 180 °C y 20 mbar. El producto se enfrió a 60 °C. Se obtuvieron 908 g de un producto amarillento y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno. La evaluación utilizando RMN de ^{13}C mostró una reacción completa de todos los grupos epóxido, dando como resultado un grado de aminación de aproximadamente el 15,8%.

Etapa c), alcoxilación de polibutadienos con funcionalidad amino**Ejemplo C1:**

5 Se dispusieron 151 g del polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino preparado en el ejemplo B1 en atmósfera de nitrógeno en un autoclave de 1,5 litros y se calentaron a 115 °C con agitación. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar para eliminar por destilación cualquier ingrediente volátil presente. Se añadieron 15,9 g de óxido de etileno en 5 minutos a 115°C. La presión interna del reactor aumentó hasta un valor máximo de 3,4 bar (absoluto) y disminuyó continuamente durante el transcurso de la reacción. Después de 5,5 horas se alcanzó una presión constante de 0,6 bar (absoluta). Los componentes volátiles se eliminaron a 115 °C y 20 mbar y el reactor se descomprimió con N₂ a presión normal y la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C. A continuación se añadieron 26,9 g de solución de metóxido de sodio al 30% (30% en peso de metóxido de sodio en metanol con respecto a la masa total de la solución), se inertizó el contenido del reactor con nitrógeno y se calentó a 115 °C con agitación. La presión interna del reactor se redujo a 20 mbar y el metanol se eliminó por destilación. Se añadieron 164,7 g de óxido de etileno a 115 °C con agitación y enfriamiento en 1,5 h a una presión interna máxima de 3,4 bar. Durante la posreacción de 3 h a 115 °C, la presión interna se redujo continuamente hasta que la presión se mantuvo constante a 0,5 bar (absoluta). Los componentes volátiles tales como el óxido de etileno residual se eliminaron por destilación al vacío. El producto se enfrió por debajo de 80 °C, se neutralizó con 14,9 g de ácido láctico al 90% (90% en peso de ácido láctico en agua con respecto a la masa total de la solución) hasta un índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g, se añadieron 1000 ppm de Irganox® 1135 y se evacuó. Se evacuaron y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno 317 g de un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter, viscoso, de color rojo anaranjado y ligeramente turbio. La cantidad total de óxido de etileno correspondió en promedio a 3,8 unidades de óxido de etileno por grupo NH/OH reactivo. La evaluación mediante GPC mostró: $M_w = 19.484$ g/mol; $M_n = 4474$ g/mol; $M_w/M_n = 3,45$.

Ejemplo C2:

Se dispusieron 181 g del polibutadieno aminado producido en el ejemplo B1 en un autoclave de 1,5 litros en atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 115 °C con agitación. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar para eliminar por destilación cualquier ingrediente volátil presente. Se añadieron 25,2 g de óxido de propileno en 5 min a 115 °C. La presión interna del reactor aumentó hasta un valor máximo de 2,4 bar (absoluto) y disminuyó continuamente durante el transcurso de la reacción. Después de 4,5 horas se alcanzó una presión constante de 0,7 bar (absoluta). Los componentes volátiles se eliminaron a 115 °C y 20 mbar y el reactor se descomprimió con N₂ a presión normal y la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C. A continuación se añadieron 32,2 g de solución de metóxido de sodio al 30% (30% en peso de metóxido de sodio en metanol con respecto a la masa total de la solución), se inertizó el contenido del reactor con nitrógeno y se calentó a 115 °C con agitación. La presión interna del reactor se redujo a 20 mbar y el metanol se eliminó por destilación. Se añadieron 260 g de óxido de propileno a 115 °C con agitación y enfriamiento en 1,5 h a una presión interna máxima de 2,9 bar. Durante la posreacción de 2 h a 115 °C, la presión interna se redujo continuamente hasta que la presión se mantuvo constante a 0,3 bar (absoluta). Los componentes volátiles tales como el óxido de propileno residual se eliminaron por destilación al vacío. El producto se enfrió por debajo de 80 °C, se neutralizó con 17,9 g de ácido láctico al 90% (90% en peso de ácido láctico en agua con respecto a la masa total de la solución) hasta un índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g, se añadieron 1000 ppm de Irganox® 1135 y se evacuó. Se evacuaron y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno 421 g de un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter, viscoso, de color naranja y ligeramente turbio. La cantidad total de óxido de propileno correspondió en promedio a 3,8 unidades de óxido de propileno por grupo NH/OH reactivo. La evaluación mediante GPC mostró: $M_w = 25.386$ g/mol; $M_n = 5226$ g/mol; $M_w/M_n = 4,86$.

Ejemplo C3:**(Estequiometría: 5 EO/5 PO por grupo NH/OH reactivo)**

50 Se dispusieron 197 g del polibutadieno aminado preparado en el ejemplo B1 en un autoclave de 1,5 litros en atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 115 °C con agitación. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar para eliminar por destilación cualquier ingrediente volátil presente. Se añadieron 27,4 g de óxido de propileno en 5 minutos a 115 °C. La presión interna del reactor aumentó hasta un valor máximo de 2,3 bar (absoluto) y disminuyó continuamente durante el transcurso de la reacción. Después de 4 horas se alcanzó una presión constante de 0,7 bar (absoluta). Los componentes volátiles se eliminaron a 115 °C y 20 mbar y el reactor se descomprimió con N₂ a presión normal y la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C. A continuación se añadieron 17,6 g de solución de metóxido de sodio al 30% (30% en peso de metóxido de sodio en metanol con respecto a la masa total de la solución), se inertizó el contenido del reactor con nitrógeno y se calentó a 115 °C con agitación. La presión interna del reactor se redujo a 20 mbar y el metanol se eliminó por destilación. Se añadió una mezcla de 382 g de óxido de propileno y 310 g de óxido de etileno a 115 °C con agitación y enfriamiento en 6 h a una presión interna máxima de 3,2 bar. Durante la reacción posterior de 2,5 h a 115 °C, la presión interna cayó continuamente hasta que la presión se mantuvo constante en 0,4 bar (absoluta). Los componentes volátiles tales como el óxido de propileno y el óxido de etileno residuales se eliminaron por destilación al vacío. El producto se enfrió por debajo de 80 °C, se neutralizó con ácido fosfórico al 30% (30% en peso de ácido fosfórico en agua con respecto a la masa total de la solución) hasta un índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g, se añadieron 500 ppm de Irganox® 1135 y se evacuó a través de un filtro. Se evacuaron y se

ES 3 008 027 T3

almacenaron en atmósfera de nitrógeno 881 g de un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter, viscoso, de color naranja y transparente. La cantidad total de óxido de etileno y óxido de propileno correspondió en promedio a 5 unidades de óxido de etileno y 5 unidades de óxido de propileno por grupo NH/OH reactivo. La evaluación mediante GPC mostró: $M_w = 32.145 \text{ g/mol}$; $M_n = 8349 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3,85$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de uno o más polibutadienos con funcionalidad amino modificados con poliéter, que comprende las etapas siguientes:
- 5 a) hacer reaccionar al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C);
 b) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad amino (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E);
 10 c) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo y amino (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxi (F) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además al menos una de las etapas siguientes:
- 15 d) hacer reaccionar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) con al menos un reactivo de encapsulación terminal (H) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter con encapsulación terminal;
 e) aclarar el color del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K);
 20 f) hacer reaccionar al menos una parte de los grupos amino del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) para dar grupos amonio cuaternario por medio de un ácido y/o un reactivo de cuaternización.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que, de los dobles enlaces de todos los polibutadienos (A) utilizados, del 0% al 80% son dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 20% al 100% son dobles enlaces 1,4, preferentemente del 0% al 30% son dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% son dobles enlaces 1,4, de forma más preferida del 0% al 10% son dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% son dobles enlaces 1,4, de la forma más preferida del 0% al 5% son dobles enlaces de 1,2-vinílicos y del 95% al 100% son dobles enlaces 1,4.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la masa molar promedio en número M_n del, al menos un, polibutadieno (A) es de 200 g/mol a 20 000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10 000 g/mol, de la forma más preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol, determinada tal como se indica en la descripción.
- 35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se epoxidan de >0% a <100%, preferentemente de >0% al 70%, de forma más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de la forma más preferida del 4% al 20% de los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A).
- 40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el, al menos un, reactivo de epoxidación (B) contiene ácido per fórmico que se forma preferentemente *in situ* a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.
- 45 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el, al menos un, compuesto con funcionalidad amino (D) se selecciona de entre compuestos con al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario; preferentemente de entre compuestos orgánicos con al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario; de forma más preferida de entre compuestos orgánicos con 1 a 22 átomos de carbono y al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario; de forma aún más preferida de entre compuestos orgánicos con 1 a 12 átomos de carbono y al menos un grupo amino primario y/o al menos un grupo amino secundario; de la forma más preferida del grupo que consiste en butilamina, isobutilamina, hexilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, decilamina, laurilamina, etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, tris(hidroximetil)aminometano tris(hidroximetil)aminometano (TRIS, 2-amino-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol), morfolina, piperidina, ciclohexilamina, N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) y bencilamina.
- 50 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, en la etapa b), el número total de grupos NH en todos los compuestos con funcionalidad amino (D) con respecto al número total de grupos epóxido en todos los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) es de 0,8:1 a 20:1, de forma más preferida de 0,9:1 a 10:1, de forma aún más preferida de 1:1 a 5:1, de la forma más preferida de 1:1 a 3:1.
- 55 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en la etapa b) se utiliza un catalizador, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácidos de Lewis y ácidos de Brønsted; de forma más preferida del grupo que consiste en agua, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio y bromuro de litio; de forma aún más preferida del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio y bromuro de litio, de forma incluso más preferida del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenol y bromuro de litio, de la forma más preferida bromuro de litio.
- 60
65

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi utilizado en la etapa c) se selecciona

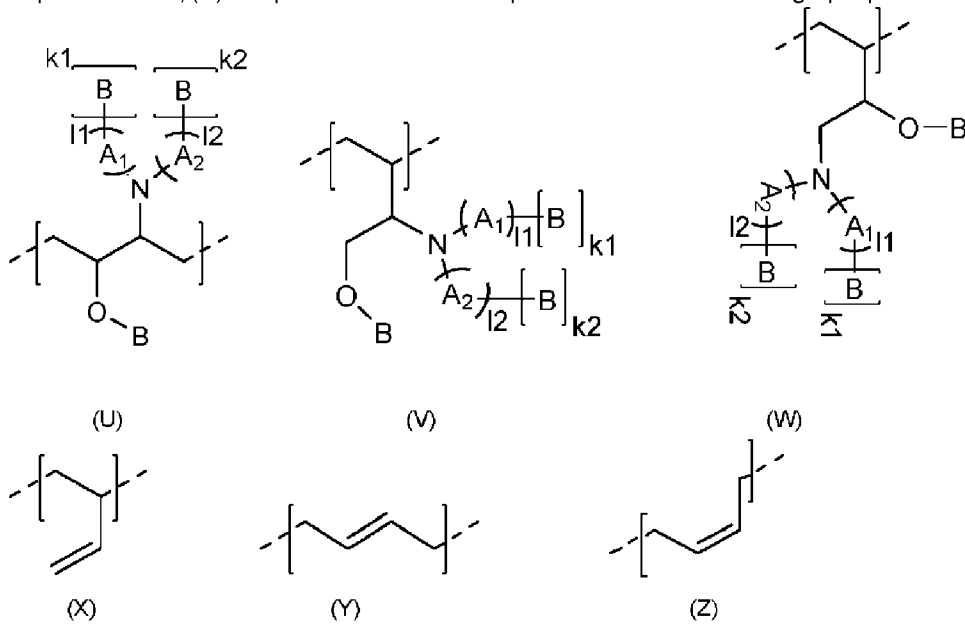
5 a. del grupo de los óxidos de alquileo con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente del grupo de los óxidos de alquileo con 2 a 8 átomos de carbono, de la forma más preferida del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de *cis*-2-butileno, óxido de *trans*-2-butileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno, y/o

10 b. del grupo de los compuestos de glicidilo, preferentemente del grupo de los compuestos de glicidilo monofuncionales, de la forma más preferida del grupo que consiste en fenil diglicidil éter, o-cresil glicidil éter, terc-butilfenil glicidil éter, alil glicidil éter, butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, glicidil éter de alcohol graso C₁₂/C₁₄ y glicidil éter de alcohol graso C₁₃/C₁₅.

15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en la etapa c) se utiliza un catalizador de alcoxilación, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, aminas, guanidinas, amidinas, fosfinas, SnCl₄, SnCl₂, SnF₂, BF₃, complejos de BF₃ y catalizadores de cianuro bimetalico (DMC); de forma más preferida del grupo que consiste en catalizadores de cianuro bimetalico de Zn/Co, aminas, guanidinas, amidinas, hidróxidos de metales alcalinos y alcóxidos de metales alcalinos; de la forma más preferida del grupo que consiste en alcóxidos de metales alcalinos.

20 12. Polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) que puede obtenerse mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

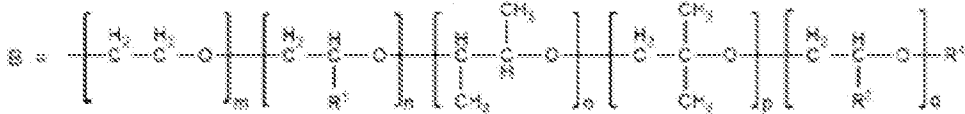
25 13. Polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K), preferentemente según la reivindicación 12, caracterizado por que el polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) comprende unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en los restos bivalentes;



30 en los que

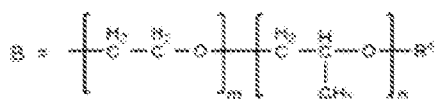
35 A₁ y A₂ son, en cada caso independientemente, restos orgánicos, preferentemente con 1 a 22 átomos de carbono, de la forma más preferida 1 a 12 átomos de carbono, en los que los restos A₁ y A₂ pueden estar unidos covalentemente entre sí,

B es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4a),



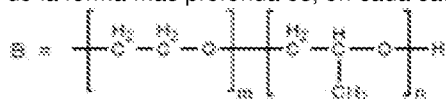
Fórmula (4a);

preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4b),



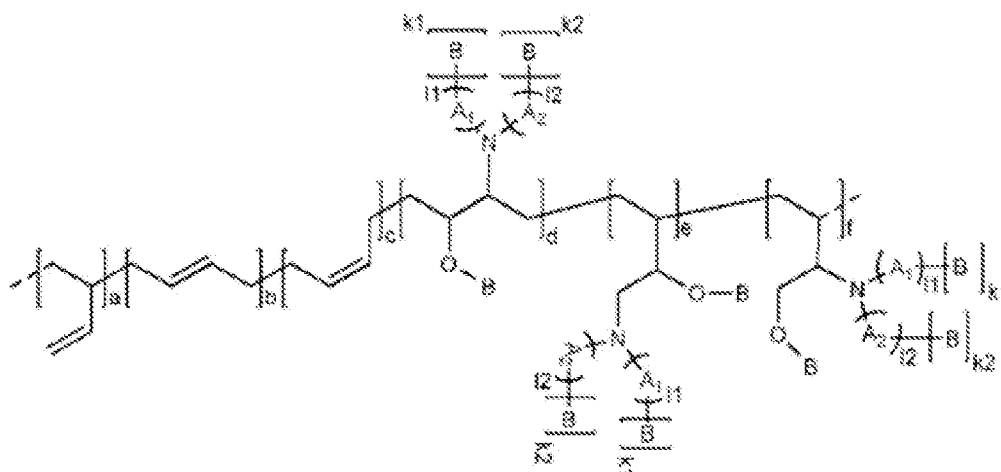
Fórmula (4b);

de la forma más preferida es, en cada caso independientemente, un resto de fórmula (4c),



Fórmula (4c);

- 5 R¹ es, en cada caso independientemente, un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 16 átomos de carbono; preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo; de la forma más preferida es, en cada caso independientemente, un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;
- 10 R² es un resto de fórmula -CH₂-O-R³;
R³ es, en cada caso independientemente, un resto hidrocarburo monovalente con 3 a 18 átomos de carbono; preferentemente es, en cada caso independientemente, un resto alilo, un resto butilo, un resto alquilo con 8 a 15 átomos de carbono o un resto fenilo que puede estar sustituido con restos monovalentes seleccionados de entre restos hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono; de la forma más preferida es un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;
- 15 R⁴ es, en cada caso independientemente, un resto orgánico monovalente con 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, preferentemente hidrógeno;
- 20 y
- k₁ y k₂ son, en cada caso independientemente, números enteros de 0 a 8, preferentemente de 0 a 6, de forma más preferida de 0 a 4;
- 25 l₁ y l₂ son números enteros y, en cada caso independientemente, son 0 o 1;
m, n, o, p y q son, en cada caso independientemente, números racionales de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma más preferida de 0 a 100, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma más preferida superior a 10;
la suma de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) es >0%;
- 30 estando incluida cada permutación de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) y de las unidades de repetición en el resto B.
- 35 14. Polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que la suma de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) es de >0% a <100%, preferentemente de >0% al 70%, de forma más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de la forma más preferida del 4% al 20%.
- 40 15. Polibutadieno modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que se trata de un polibutadieno de fórmula (5)



Fórmula (5),

5 en el que la proporción de las unidades de repetición modificadas con poliéter mostradas en la fórmula (5) con respecto a la suma de todas las unidades de repetición mostradas en la fórmula (5), es >0%, preferentemente de >0% a <100%, de forma más preferida de >0% al 70%, de forma aún más preferida del 1% al 50%, de forma aún más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de la forma más preferida del 4% al 20%, en el que la proporción se calcula como $[(d+e+f)/(a+b+c+d+e+f)] * 100\%$.

10 16. Polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) según al menos una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que del 0% al 80%, preferentemente del 0% al 30%, de forma más preferida del 0% al 10%, de la forma más preferida del 0% al 5% de los dobles enlaces presentes son dobles enlaces 1,2-vinílicos, y del 20% al 100%, preferentemente del 70% al 100%, de forma más preferida del 90% al 100%, de la forma más preferida del 95% al 100% de los dobles enlaces presentes son dobles enlaces 1,4.

15 17. Polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por que

- la masa molar promedio en número (M_n) de la parte de polibutadieno es de 200 g/mol a 20 000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10 000 g/mol, de la forma más preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol; y/o

20 - la masa molar promedio del resto B es de 30 g/mol a 20 000 g/mol, preferentemente de 50 g/mol a 10 000 g/mol, de forma más preferida de 100 g/mol a 5000 g/mol, de la forma más preferida de 150 g/mol a 1000 g/mol;

y/o

25 - la masa molar promedio en número (M_n) del polibutadieno con funcionalidad amino modificado con poliéter (G) o, respectivamente, (K) es preferentemente de 1000 g/mol a 50.000 g/mol, de forma más preferida de 1500 g/mol a 40.000 g/mol, de forma aún más preferida de 2000 g/mol a 30.000 g/mol, de la forma más preferida de 3000 g/mol a 10.000 g/mol,

determinada en cada caso tal como se indica en la descripción.