

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 683**

51 Int. Cl.:

C08C 19/06 (2006.01)
C08C 19/40 (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)
C08G 59/34 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2022** **E 22174789 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 4095165**

54 Título: **Polibutadienos modificados con poliéster-polieter y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

27.05.2021 EP 21176161

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2024

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BLÜM, JANA;
FIEDEL, MICHAEL;
HALBHUBER, ANNETT;
REDEKER, STEFANIE;
SCHUBERT, FRANK y
OTTO, SARAH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 970 683 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 modificados con poliéster-poliéter y procedimiento para su producción

5 La presente invención se refiere a polibutadienos modificados con poliéster-poliéter en forma de peine (en posición lateral) y a procedimientos para su producción y a su uso.

Los polibutadienos con restos poliéter en posición lateral son conocidos y se obtienen 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 anfífilo producidas 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 mediante 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. 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. 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 documento EP 2003156 A1 explica que la alcoxilación catalizada de forma alcalina de polibutadienos terminados en OH es poco posible por motivos estructurales y debido a la mala solubilidad de los catalizadores alcalinos y prefiere en su lugar la catálisis con cianuro bimetálico (DMC). El uso de polibutadienos terminados en OH 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 mala miscibilidad con otros componentes de reacción en la producción de poliuretanos.

Además de la alcoxilación de polibutadienos terminados en OH, 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 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 en primer lugar epoxidando un polibutadieno, después haciendo reaccionar 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 en posición lateral como también con restos polibutadieno en posición lateral. Dado que, en este caso, cada resto poliéter está siempre enfrentado a un resto polibutadieno, este procedimiento da lugar a polibutadienos modificados con poliéter con valores bajos de HLB (HLB: equilibrio lipófilo-hidrófilo). Además, los polibutadienos modificados con poliéter están ramificados en la parte de polibutadieno. Con este procedimiento no se pueden producir polibutadienos modificados con poliéter con valores de HLB más altos y/o partes de polibutadieno no ramificadas. Otra desventaja del procedimiento es el uso de compuestos organometálicos (n-BuLi y litio-polibutadieno), que debido a su alta sensibilidad al aire y la humedad imponen exigencias especiales en el control del proceso. Esto dificulta la implementación industrial de este procedimiento. Hasta la fecha no se conoce ningún procedimiento del estado de la técnica para la producción de polibutadienos preferentemente lineales con cadenas de poliéter en posición lateral mediante una reacción de alcoxilación sencilla y directa de polibutadienos con funcionalidad hidroxilo en posición lateral con óxidos de alquileo, en el que los polibutadienos con funcionalidad hidroxilo en posición lateral se produzcan a partir de polibutadienos con funcionalidad epoxi sin el uso de compuestos organometálicos, tales como, por ejemplo, litio-polibutadieno. En resumen, cabe señalar que del estado de la técnica no se conoce ningún procedimiento para la producción de polibutadienos lineales con cadenas de poliéter dispuestas en forma de peine mediante una reacción de alcoxilación directa y sencilla con óxidos de alquileo.

La modificación química del polibutadieno mediante epoxidación y reacciones posteriores se conoce por la literatura. La apertura del anillo de epóxido generalmente tiene lugar mediante una reacción con aminas. Los documentos JP 53117030 y DE 2943879 describen la adición de etanolamina o, respectivamente, dietanolamina, los documentos JP 351135 y DE 3305964 la reacción de los grupos epóxido con dimetilamina. El documento DD 206286 divulga la adición de aminas primarias y secundarias con 4 a 20 átomos de C a polibutadienos epoxidados en disolventes polares. Además se conoce la modificación de polibutadieno con ácidos grasos. Así, el documento DE 3442200 describe la adición de ácidos carboxílicos C₆-C₂₂ al polibutadieno epoxidado. En estos documentos no se divulga ninguna alcoxilación adicional de los productos de reacción. En el contexto de la presente invención, los polibutadienos con funcionalidad amina no son muy adecuados como compuestos de partida para la alcoxilación, dado que a menudo confieren a los productos un carácter básico no deseado, provocan decoloraciones o, por ejemplo, inhiben los catalizadores de alcoxilación, tales como, por ejemplo, cianuros bimetálicos.

Según el estado de la técnica, la adición de alcoholes y agua al polibutadieno epoxidado parece mucho más complicada que la adición de aminas y ácidos carboxílicos. Qing Gao et. al. describen en J. Macromol. Sci., Parte A: Pure and Applied Chemistry (2013), 50, 297-301 la adición de agua catalizada por ácido trifluorometanosulfónico a polibutadienos epoxidados en THF. El documento WO 2016/142249 A1 se refiere a la producción de polímeros vítreos mediante la adición de agua o alcoholes con 1 a 4 átomos de C a los grupos epóxido del polibutadieno y se limita a la producción de polibutadienos con funcionalidad OH con pesos moleculares bajos de 300 a 2000 g/mol y un alto contenido del 50% al 80% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y 1,2-ciclovinílicos.

Los polibutadienos y los polibutadienos modificados se utilizan a menudo 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 alcoxilados están actualmente a menudo limitados por la restricción 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.

La solicitud de patente europea aún no publicada EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013 se refiere a la producción de polibutadienos modificados con poliéter y a polibutadienos modificados con poliéter que pueden producirse según este procedimiento, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

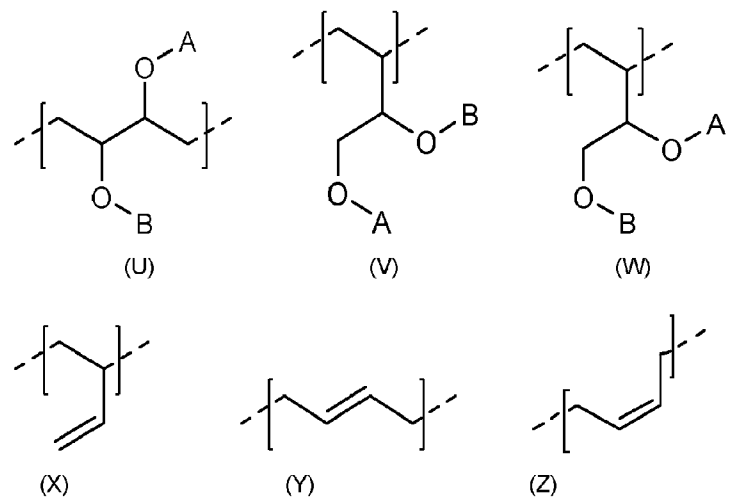
- a) hacer reaccionar al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C);
- b) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad hidroxil (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E);
- c) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxil (F) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G).

Los polibutadienos modificados con poliéter según la invención se pueden obtener por lo tanto mediante alcoxilación directa de polibutadienos con funcionalidad hidroxil en posición lateral y presentan restos poliéter en posición lateral (dispuestos en forma de peine).

Se ha demostrado que los polibutadienos modificados con poliéter en posición lateral (dispuestos en forma de peine) producidos según estas enseñanzas son excelentes como antiespumantes y/o promotores de la adhesión para barnices y pinturas.

Por lo tanto, se plantea la cuestión de si es posible optimizar dicho polibutadieno modificado con poliéter para mejorar su utilización en el sector de las pinturas y barnices.

Basándose en las enseñanzas de la solicitud de patente europea EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013, la presente invención propone un compuesto a base de polibutadieno modificado con poliéter, en el que las unidades de repetición del polibutadieno modificado con poliéter se seleccionan del grupo que consiste en los restos divalentes.

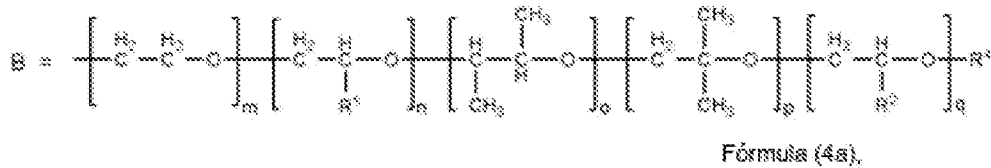


en los que

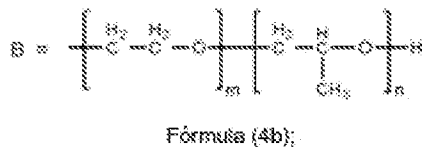
A es en cada caso, independientemente unos de otros, un resto orgánico monovalente o un resto hidrógeno,
 5 preferentemente seleccionado en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 6 átomos de carbono,

de forma particularmente preferida seleccionado en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10 B se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos de fórmula (4a),



15 preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos de fórmula (4b),



20 R¹

se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 16 átomos de carbono,

25 siendo preferentemente en cada caso, independientemente unos de otros, un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo,

siendo de forma particularmente preferida en cada caso, independientemente unos de otros, un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;

30 R²

es un resto de fórmula -CH₂-O-R³;

35 R³

se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 3 a 18 átomos de carbono,

40 siendo preferentemente en cada caso, independientemente unos de otros, 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;

siendo de forma particularmente preferida un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;

45 R⁴

es hidrógeno;

50 y

m, n, o, p y q son cada uno independientemente de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma particularmente 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 particularmente preferida superior a 10;

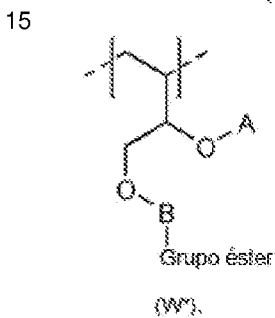
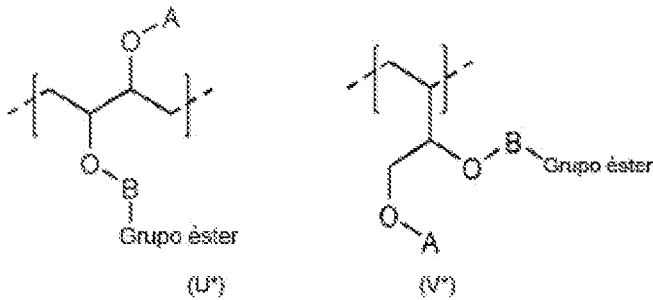
55 considerándose cada permutación de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z), así como de las unidades de repetición del resto B, con la condición de que la suma de todas las

unidades de repetición (U), (V) y (W) dividida por la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) sea > 0%, en el que

el resto B presenta al menos un grupo éster.

5 Sorprendentemente se ha descubierto que podría aumentarse el rendimiento de los polibutadienos modificados con poliéter esterificados según la invención adicionalmente, por ejemplo como adhesivos. El grupo éster se forma preferentemente mediante reacción de los restos B con compuestos seleccionados del grupo que consiste en anhídridos cíclicos, dilactidas, lactonas o carbonatos cíclicos como monómeros o comonómeros.

10 Después de la reacción, el compuesto comprende preferentemente unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en los restos



15 Se prefieren los anhídridos cíclicos, en forma pura o en cualquier mezcla, seleccionados del grupo que consiste en anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)ilsuccínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahydro-, dihydro-, metilhexahidro- y metiltetrahydroftálico.

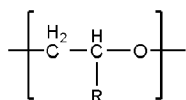
20 Preferentemente, las lactonas, en forma pura o en cualquier mezcla, se seleccionan del grupo que consiste en valerolactonas, caprolactonas y butirolactonas, que pueden estar sustituidas o no sustituidas con grupos alquilo, preferentemente ε-caprolactona o δ-valerolactona.

30 Compuesto según la invención y polibutadieno modificado con poliéster-poliéter se entienden en el presente documento como sinónimos.

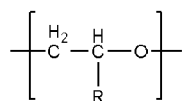
35 Preferentemente, el polibutadieno modificado con poliéster-poliéter es un polibutadieno lineal que está modificado con restos poliéter dispuestos en forma de peine (en posición lateral) que están modificados con al menos un grupo éster. Por lo tanto, se prefiere que el polibutadieno modificado con poliéster-poliéter presente una cadena principal de polibutadieno lineal y restos poliéter en posición lateral que presenten al menos un grupo éster.

A este respecto, cada uno de los restos R¹, R² y R³ puede ser independientemente lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, o estar sustituido o no sustituido.

40 La notación general

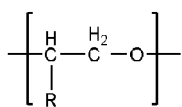


con $R = R^1$ o R^2 en la fórmula (4a) o, respectivamente, $R = CH_3$ en las fórmulas (4b) y representa, a este respecto, tanto una unidad de la fórmula

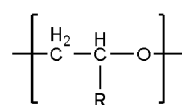


5

como también una unidad de la fórmula

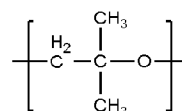


10 pero preferentemente una unidad de la fórmula

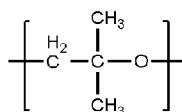


15

La notación general

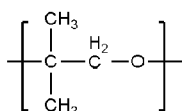


representa, a este respecto, en la fórmula (4a) tanto una unidad de la fórmula



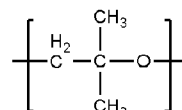
20

como también una unidad de la fórmula



25

pero preferentemente una unidad de la fórmula



30

Se prefiere además que el resto R^4 sea un hidrógeno.

A este respecto, se prefiere que la suma de todas las unidades de repetición (U), (V) y (W) divida por la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) de al menos un polibutadieno modificado con poliéster-poliéter (G) sea > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de forma particularmente preferida del 4% al 20%.

35

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

40

El peso molecular promedio en número M_n , el peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéster-poliéter pueden ser cualesquiera. Por la parte de polibutadieno se entiende, a este respecto, la parte del polibutadieno modificado con poliéster-poliéter que proviene del polibutadieno utilizado en el procedimiento.

45

Se prefiere que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéster-poliéter sea de 200 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol.

- 5 Alternativamente, se prefiere que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéster-poliéter sea de 2100 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 2200 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2300 g/mol a 5000 g/mol.

10 El peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno es el peso molecular promedio en número M_n del polibutadieno subyacente.

15 Se prefiere además que el polibutadieno modificado con poliéster-poliéter presente en promedio de 5 a 360, de forma particularmente preferida de 10 a 180, de forma muy particularmente 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).

15 Alternativamente se prefiere que el polibutadieno modificado con poliéster-poliéter presente en promedio de 35 a 360, de forma particularmente preferida de 40 a 180, de forma muy particularmente 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).

20 Se prefiere además que los polibutadienos modificados con poliéster-poliéter se caractericen por que del 0% al 80%, preferentemente del 0% al 30%, de forma particularmente preferida del 0% al 10%, de forma muy particularmente preferida del 0% al 5% de los dobles enlaces presentes sean dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 20% al 100%, preferentemente del 70% al 100%, de forma particularmente preferida del 90% al 100%, y de forma muy particularmente preferida del 95% al 100% de los dobles enlaces presentes sean dobles enlaces 1,4.

25 Se prefieren muy particularmente aquellos polibutadienos modificados con poliéster-poliéter que se derivan de los polibutadienos 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.

30 El peso molecular y la polidispersidad de los restos B pueden ser cualesquiera. Sin embargo, se prefiere que el peso molecular medio de los restos B sea de 100 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 15.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 10.000 g/mol. El peso molecular medio del resto B se puede calcular a partir del peso de los monómeros utilizados con respecto al número de grupos OH del polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) utilizado. Si se emplean, por ejemplo, 40 g de óxido de etileno y la cantidad del polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) utilizada presenta 0,05 moles de grupos OH, el peso molecular medio del resto B es de 800 g/mol.

Los polibutadienos modificados con poliéster-poliéter son, según su composición y peso molecular, líquidos, pastosos o sólidos.

40 El peso molecular promedio en número M_n de polibutadienos modificados con poliéster-poliéter es preferentemente de 1000 g/mol a 6000 g/mol, de forma más preferida de 1500 g/mol a 5000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2000 g/mol a 4000 g/mol..

45 Su polidispersidad es variable en un amplio intervalo. La polidispersidad del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéster-poliéter es según el procedimiento GPC en comparación con el patrón PPG preferentemente M_w/M_n de 1,5 a 10, de forma más preferida de entre 2 y 9, de forma particularmente preferida de entre 3 y 8.

50 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de polibutadienos preferentemente lineales, que están modificados con restos poliéter, que presentan al menos un grupo éster, dispuestos en forma de peine (en posición lateral). Basándose en la solicitud de patente europea EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013, con el procedimiento debería poder obtenerse de forma muy sencilla polibutadienos, preferentemente lineales, con restos poliéter en posición lateral y poder llevarse a cabo el mismo, por ejemplo, sin utilizar compuestos de organolitio. Los polibutadienos modificados con poliéter deberían poder obtenerse, a este respecto, también mediante alcoxilación directa de polibutadienos con funcionalidad hidroxil en posición lateral. A este respecto, también se tiene el objetivo de proporcionar con el procedimiento polibutadienos con funcionalidad hidroxil en posición lateral mejorados como precursores e iniciadores de cadena para la alcoxilación.

60 Basándose en las enseñanzas de la solicitud de patente europea EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013 se ha descubierto ahora que un procedimiento para producir polibutadienos modificados con poliéster-poliéter 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);

65

- b) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con al menos un compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo (E);
- 5 c) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo (E) con al menos un compuesto con funcionalidad epoxi (F) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G),
- d) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un compuesto (I) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter-poliéster (H).
- 10 Sorprendentemente, se ha descubierto que los polibutadienos con una alta proporción de unidades 1,4 y un bajo contenido de unidades 1,2-vinílicas después de la epoxidación con peróxido de hidrógeno se convierten fácilmente mediante apertura del anillo catalizada por ácido con compuestos con funcionalidad OH en polibutadienos con funcionalidad OH en posición lateral (polibutadienoles), y a continuación se pueden alcoxilar con óxidos de alqueno.
- 15 Los objetos de la presente invención se establecen en 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 a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estos ejemplos de realización. 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 marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido de la divulgación de la presente invención.
- 20 Si en adelante se indican valores medios, se trata de medias numéricas, 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).
- 25 Si los intervalos numéricos se dan 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 los límites del intervalo X e Y, a menos que se indique lo contrario.
- 30 Siempre que las moléculas o fragmentos moleculares tengan uno o más estereocentros o puedan diferenciarse en isómeros debido a simetrías o puedan diferenciarse en isómeros debido otros efectos, tales como, por ejemplo, rotación restringida, todos los isómeros posibles están incluidos en la presente invención.
- 35 Las fórmulas enumeradas en la presente invención describen compuestos o restos que están compuestos por unidades de repetición, tales como, por ejemplo, fragmentos, bloques o unidades monoméricas de repetición, 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 medios estadísticos (medias numéricas). Los números de índice utilizados y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente existentes y/o de sus mezclas. 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 este existe, en particular también pueden formar todas las formas mixtas, en las que grupos de diferentes distribuciones pueden, dado el caso, sucederse. Las siguientes fórmulas incluyen todas las permutaciones de unidades de repetición. Si en el marco de la presente invención se describen compuestos tales como, por ejemplo, polibutadienos (A), polibutadienos con funcionalidad epoxi (C), polibutadienos con funcionalidad hidroxilo (E), polibutadienos modificados con poliéter (G) o polibutadieno modificado con poliéter-poliéster (H), que pueden presentar varias unidades diferentes, estas pueden aparecer de forma desordenada, por ejemplo distribuida estadísticamente, o de forma ordenada en estos compuestos. Los datos sobre el número o, respectivamente, la frecuencia relativa de unidades en dichos compuestos debe entenderse como un valor medio (media numérica), promediado con respecto a todos los compuestos correspondientes. Las formas de realización especiales pueden dar lugar a que las distribuciones estadísticas estén limitadas por la forma de realización. Para todas las áreas no afectadas por la restricción, la distribución estadística no cambia.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60 Por lo tanto, otro objeto de la invención es un procedimiento para producir uno o más polibutadienos modificados con poliéster-poliéter, que comprende las etapas siguientes:
- a) hacer reaccionar al menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo epoxidado (B) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C);
- 65

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

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

d) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un compuesto (I) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter-poliéster (H).

10 Para la etapa d), preferentemente un catalizador puede servir como iniciador de la polimerización aniónica con apertura de anillo. Se pueden utilizar todos los catalizadores habituales.

Como catalizadores se pueden utilizar preferentemente bases o ácidos, sales metálicas, alcóxidos metálicos o compuestos metálicos.

15 Los alcóxidos metálicos son, por ejemplo, butóxido de circonio, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo o 2-etilhexil-óxido de titanio(IV).

20 Las sales metálicas son, por ejemplo, acetatos de zinc, acetatos de potasio, acetatos de litio, acetatos de sodio, acetatos de calcio, acetatos de bario, acetatos de magnesio, acetatos de cobre, acetatos de cobalto o carboxilatos de zinc/bismuto.

Los catalizadores ácidos son, por ejemplo: ácido toluenosulfónico o ácido trifluoroacético.

25 También se pueden utilizar cloruro de estaño, octilato de estaño, dilaurato de dibutilestaño u óxido de monobutilestaño.

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

30 e) aclaramiento del color de al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G). Preferentemente, el procedimiento se caracteriza además por que

en la etapa a)	se epoxidan > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de forma particularmente preferida del 4% al 20% de los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A) utilizando ácido per fórmico, que se genera <i>in situ</i> a partir de ácido fórmico y H ₂ O ₂ ;
en la etapa b)	a los grupos epóxido del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con apertura de anillo se añaden uno o varios alcoholes de cadena corta con 1 a 6 átomos de carbono, en particular isobutanol, utilizándose preferentemente uno o varios catalizadores ácidos, en particular ácido trifluorometanosulfónico;
en la etapa c)	a los grupos OH en posición lateral resultantes del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) se añaden uno o más compuestos con funcionalidad epoxi (F) seleccionados de entre óxidos de alquileo y dado el caso otros monómeros con funcionalidad epoxi en una reacción de alcoxilación, utilizándose adicionalmente, de forma preferida, un catalizador de cianuro bimetálico de Zn/Co o catalizadores básicos tales como aminas, guanidinas, amidinas, hidróxidos alcalinos o alcóxidos alcalinos;
en la etapa d)	opcionalmente, se realiza la reacción del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un compuesto (I) seleccionado del grupo que consiste en anhídridos cíclicos, lactonas o carbonatos cíclicos como monómeros o comonómeros para formar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (H);
en la etapa e)	opcionalmente, el aclaramiento del color del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) se efectúa con carbón activado y/o peróxido de hidrógeno.

35 El procedimiento según la invención permite por primera vez modificar polibutadienos lineales mediante una sencilla alcoxilación directa de los grupos OH 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 medio de restos poliéter unidos al polibutadieno puede ajustarse de forma específica mediante el grado de epoxidación y la funcionalización con hidroxilo y abre una gran diversidad estructural para los polibutadienos con funcionalidad hidroxil (E).

40

En la práctica, el injerto conocido en el estado de la técnica de poliéteres en polibutadieno rara vez se realiza de forma cuantitativa y los productos de reacción contienen normalmente fracciones libres de poliéteres y, dado el caso,

polibutadienos no funcionalizados. La adición descrita anteriormente de poliéteres con funcionalidad OH a través de su grupo OH a polibutadienos epoxidados también se produce generalmente de forma incompleta y los productos contienen grupos epóxido residuales que no han reaccionado. Si se utilizan poliéteres en exceso, se puede reducir el contenido residual de grupos epóxido, pero los poliéteres en exceso permanecen en el producto, ya que no pueden separarse por destilación.

Para la etapa d) se utilizan preferentemente para el compuesto (I)

- anhídridos cíclicos, puros o en cualquier mezcla, que se seleccionan del grupo que consiste en anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)il- succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahidro-, dihidro-, metilhexahidro- y metiltetrahidroftálico o
- lactonas, puras o en cualquier mezcla, que se seleccionan del grupo que consiste en valerolactonas, caprolactonas y butirolactonas, que pueden estar no sustituidas o sustituidas con grupos alquilo, preferentemente grupos metilo, preferentemente ϵ -caprolactona o δ -valerolactona.

Para la etapa d), preferentemente un catalizador puede servir como iniciador de la polimerización aniónica con apertura de anillo. Como catalizadores se pueden utilizar bases o ácidos, sales metálicas, alcóxidos metálicos o compuestos metálicos.

Los alcóxidos metálicos son, por ejemplo, butóxido de circonio, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo u 2-etilhexil-óxido de titanio(IV).

Las sales metálicas son, por ejemplo, acetatos de zinc, acetatos de potasio, acetatos de litio, acetatos de sodio, acetatos de calcio, acetatos de bario, acetatos de magnesio, acetatos de cobre, acetatos de cobalto o carboxilatos de zinc/bismuto.

Los catalizadores ácidos son, por ejemplo: ácido toluenosulfónico o ácido trifluoroacético.

También se pueden utilizar cloruro de estaño, octilato de estaño, dilaurato de dibutilestaño u óxido de monobutilestaño. Los polibutadienos con restos poliéster-poliéter dispuestos en forma de peine que pueden obtenerse según la invención están preferentemente esencialmente exentos de grupos epóxido residuales. El producto del procedimiento según la invención no contiene esencialmente ninguna fracción de poliéteres libres. Preferentemente, esencialmente todos los poliéteres están unidos químicamente al polibutadieno mediante un enlace de éter. Por lo tanto, los productos del procedimiento según la invención se diferencian esencialmente de los compuestos conocidos hasta la fecha por el estado de la técnica por su mayor pureza.

Para la composición según la invención, el compuesto se preparó preferentemente a base de polibutadienos lineales.

El compuesto para la composición según la invención preferentemente no presenta polibutadienos en posición lateral (dispuestos en forma de peine).

Preferentemente, el compuesto presenta exclusivamente unidades de repetición en posición lateral (dispuestas en forma de peine) (U), (V) y/o (W).

Para la forma de realización preferida de la etapa a) del procedimiento según la invención:

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).

Durante 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 en conjunto también se denominan 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 indican con "(X)", las unidades 1,4-*trans* con "(Y)" y las unidades 1,4-*cis* con "(Z)":

5



Unidad 1,2 (X)



Unidad 1,4-*trans* (Y)



Unidad 1,4-*cis* (Z)

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

10

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 radicalaria, aniónica o en cadena de coordinación.

15

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.

20

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*.

25

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*.

30

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 unidades distintas a las unidades 1,2, unidades 1,4-*trans* o unidades 1,4-*cis* en proporciones reducidas. Sin embargo, se prefiere que la fracción 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 de al menos un polibutadieno (A), es decir, con respecto a la masa total de todos los polibutadienos (A) utilizados.

35

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 particularmente 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.

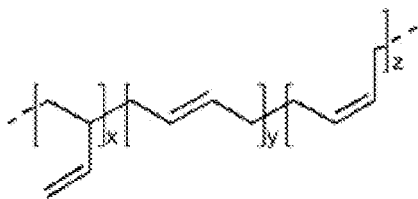
40

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% dobles enlaces 1,4, preferentemente del 0% al 30% dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% dobles enlaces 1,4, de forma particularmente preferida del 0% al 10% dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% dobles enlaces 1,4, de forma muy particularmente preferida del 0% al 5% dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 95% al 100% dobles enlaces 1,4.

45

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

50



Fórmula (1)

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 (suma de los índices y y z), preferentemente del 0% al 30% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 70% al 100% de dobles enlaces 1,4, de forma particularmente preferida con del 0% al 10% de dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% de dobles enlaces 1,4, de forma muy particularmente preferida con 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) puede ser cualquiera.

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

El peso molecular medio y la polidispersidad de los polibutadienos (A) utilizados según la fórmula (1) pueden ser cualesquiera.

Se prefiere que el peso molecular promedio en número M_n del al menos un polibutadieno (A) sea de 200 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5.000 g/mol.

Alternativamente, se prefiere que el peso molecular promedio en número M_n del, al menos un, polibutadieno (A) sea de 2100 g/mol a 20.000 g/mol, de forma particularmente preferida 2200 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2300 g/mol a 5000 g/mol.

El peso molecular promedio en número M_n , el peso molecular 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.

Además se prefiere que el, al menos un, polibutadieno (A) tenga en promedio de 5 a 360, de forma particularmente preferida de 10 a 180, de forma muy particularmente preferida de 15 a 90 unidades seleccionadas del grupo que consiste en unidades 1,2, unidades 1,4-*cis* y unidades 1,4-*trans*.

Alternativamente, se prefiere que el, al menos un, polibutadieno (A) tenga en promedio de 35 a 360, de forma particularmente preferida de 40 a 180, de forma muy particularmente preferida de 45 a 90 unidades seleccionadas del grupo que consiste en unidades 1,2, unidades 1,4-*cis* y unidades 1,4-*trans*.

Además se prefiere que la viscosidad de los polibutadienos (A) utilizados sea de 50 a 50.000 mPas, preferentemente de 100 a 10.000 mPas, en particular de 500 a 5.000 mPas (determinada según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10).

Los polibutadienos que se utilizan de forma particularmente preferida son los productos Polyvest[®] 110 y Polivest[®] 130 disponibles comercialmente de Evonik Industries AG/Evonik Operations GmbH con las características típicas siguientes:

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*, peso molecular promedio en número M_n de aproximadamente 2600 g/mol, viscosidad (20 °C) de 700-860 mPas (según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10),

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*, peso molecular promedio en número M_n de aproximadamente 4600 g/mol, viscosidad (20 °C) de 2700-3300 mPas (según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10),

Los polibutadienos particularmente preferidos son los productos Lithene ultra AL y Lithene ActiV 50 disponibles de Synthomer PLC con las características típicas siguientes:

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

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

El grado de epoxidación se determina, por ejemplo, utilizando espectroscopía RMN de ¹³C o valoración del índice de epóxido (determinación del equivalente de epóxido según la norma DIN EN ISO 3001:1999) y se puede determinar de forma específica y reproducible utilizando las condiciones del proceso, en particular ajustando la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado con respecto a la cantidad de dobles enlaces del polibutadieno.

Se prefiere que en la etapa a) del procedimiento según la invención se epoxiden > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de forma particularmente preferida del 4% al 20% de todos los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A).

5 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 peroxycarboxílicos (ácidos percarboxílicos, perácidos), preferentemente del grupo que consiste en ácido metacloroperbenzoico, ácido peroxiacético (ácido peracético) y ácido peroxifórmico (ácido perfórmico), especialmente ácido peroxifórmico (ácido perfórmico). A este respecto, se prefieren los ácidos peroxycarboxílicos formados *in situ* a partir del correspondiente ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno.

Se prefiere particularmente 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.

15 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 por su grado de epoxidación. Por lo tanto, todos los grados de epoxidación indicados deben entenderse como valores medios.

Además, se prefiere utilizar estabilizantes o, respectivamente, antioxidantes en 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 esto 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 todo el proceso de fabricación 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 excluyendo el aire, si es posible.

Para la forma de realización preferida de la etapa b) del procedimiento según la invención:

35 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 hidroxil (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E).

40 Durante esta reacción tiene lugar una adición (reacción de adición) del, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxil (D) al, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C). Por lo tanto, la reacción se realiza con formación de uno o más enlaces covalentes entre el, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxil (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 se realiza un ataque nucleofílico de al menos un grupo hidroxil del, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxil (D) sobre al menos un grupo epoxi del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con la apertura de anillo de este, al menos un, grupo epoxi.

En principio, en el marco del procedimiento según la invención, a los grupos epóxido del polibutadieno se pueden añadir todos los compuestos con al menos un grupo hidroxilo. Los compuestos con funcionalidad hidroxil (D) pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en alcoholes, ácidos carboxílicos y agua. El, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxil (D) se selecciona preferentemente del grupo de los alcoholes monofuncionales con 1 a 6 átomos de carbono, de forma más preferida del grupo de los alcoholes monofuncionales con 2 a 4 átomos de carbono, de forma particularmente preferida del grupo compuesto por etanol, 1-propanol, isopropanol (iso-propanol), 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (iso-butanol). También se puede utilizar cualquier mezcla de estos alcoholes. Sin embargo, se prefiere particularmente que no se utilice metanol como compuesto con funcionalidad hidroxil (D). El agua también es adecuada como compuesto con funcionalidad hidroxil (D). El agua se puede usar sola o en mezcla con uno o más de otros compuestos con funcionalidad hidroxil (D). Por ejemplo, en la etapa b) se pueden utilizar mezclas de alcohol y agua o mezclas de ácido carboxílico y agua. Por lo tanto, no es necesario secar el, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxil (D), tal como alcohol o ácido carboxílico, ni eliminar el agua.

60 La relación molar de los grupos OH del compuesto con funcionalidad hidroxil (D) con respecto a los grupos epóxido del polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) se puede variar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, se prefiere usar los compuestos con funcionalidad hidroxil (D) en un exceso estequiométrico con respecto a la relación estequiométrica de los grupos hidroxil con respecto a los grupos epóxido del polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) para lograr una reacción cuantitativa de todos los grupos epóxido. Por lo tanto, se prefiere que en la etapa b) el número total de grupos hidroxil de todos los compuestos con funcionalidad hidroxil (D) con respecto al número total de grupos epóxido de todos los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) sea > 1:1 a 50:1, de forma más preferida de 2:1 a

35:1, de forma aún más preferida de 3:1 a 30:1, de forma particularmente preferida de 3:1 a 25:1. El exceso de compuesto (D) puede eliminarse después de la reacción, por ejemplo mediante destilación, y reutilizarse si es necesario.

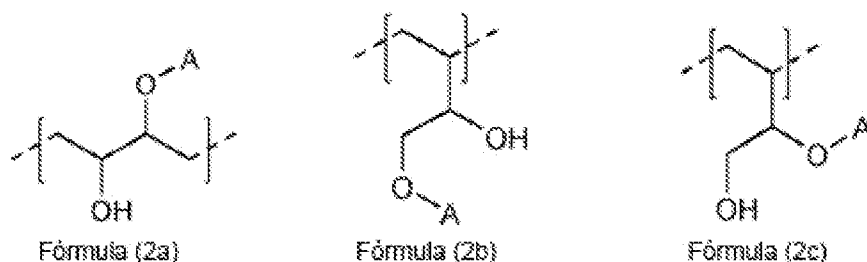
- 5 En una forma de realización preferida, la reacción tiene lugar en presencia del, al menos un, catalizador ácido. El catalizador es, opcionalmente, homogéneamente soluble en la mezcla de reacción o está distribuido heterogéneamente como un sólido, tal como, por ejemplo, intercambiadores de iones de ácido sulfónico. En el sentido de la invención se prefieren catalizadores tales como ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y ácido trifluoroacético, siendo particularmente preferido el ácido trifluorometanosulfónico. Por lo tanto, se prefiere que en la etapa b) se utilice como catalizador un ácido, de forma más preferida ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y/o ácido trifluoroacético, de forma particularmente preferida ácido trifluorometanosulfónico.

- 15 El tipo y la cantidad de ácido utilizado se eligen de modo que tenga lugar una adición rápida y cuantitativa del, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) a los grupos epóxido del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C). El ácido trifluorometanosulfónico se utiliza preferentemente en una concentración de 1 wppm a 1.000 wppm (wppm = ppm en masa), de forma particularmente preferida en una concentración de 50 wppm a 300 wppm, con respecto a la mezcla de reacción.

- 20 La reacción del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) con el, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) en presencia de un catalizador ácido tiene lugar preferentemente en el intervalo de temperatura de 20 °C a 120 °C y está limitado superiormente por el punto de ebullición del compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) o, respectivamente, cuando se utilizan varios compuestos con funcionalidad hidroxilo (D), está limitado por el punto de ebullición del compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) más volátil. La reacción se lleva a cabo preferentemente entre 50°C y 90°C. 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). Las condiciones de reacción en la etapa b) se eligen preferentemente de modo que más del 97% de los grupos epóxido generados en la etapa a) reaccionen con apertura del anillo. Se prefiere especialmente que ya no sean detectables grupos epóxido en el producto de la etapa b), es decir, en el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxilo (E).

- 35 Después de la reacción, se neutraliza la mezcla de reacción ácida. Para ello se puede añadir en principio cualquier agente neutralizante básico. La neutralización se lleva a cabo preferentemente con bicarbonato de sodio, en forma sólida o como solución acuosa. Preferentemente se eliminan por destilación los excesos de compuestos con funcionalidad hidroxilo (D) y el exceso de agua y, en caso necesario, se eliminan por filtración las sales precipitadas. A este respecto, se prefiere el uso de una solución acuosa de bicarbonato de sodio, ya que esto da como resultado productos de colores más claros.

- 40 Después de la apertura del anillo mediante un compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) de fórmula A-OH, se obtiene una unidad de repetición de fórmula (2a), (2b) o (2c) a partir de, en cada caso, un grupo epóxido de un polibutadieno con funcionalidad epoxi (C).



- 45 Preferentemente A es un resto orgánico monovalente, que también puede portar otros grupos hidroxilo, o un radical hidrógeno. Por ejemplo, si como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) se utiliza un alcohol alifático monofuncional con 1 a 6 átomos de carbono, entonces A es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. En el caso del agua como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D), A es un radical hidrógeno, es decir, A = H. Si, por ejemplo, se utiliza un ácido carboxílico como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D), A es un resto acilo. De cada grupo epóxido convertido resulta al menos un grupo OH en posición lateral. Si, como en el caso del agua, A = H, de cada grupo epóxido convertido resultan exactamente dos grupos OH en posición lateral. En todos los demás casos, es decir, A ≠ H, de cada grupo epóxido convertido resulta exactamente un grupo OH en posición lateral.

- 55 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 la fórmula (2a).

Se prefiere que el, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) presente del 20% al 100%, preferentemente del 70% al 100%, de forma más preferida del 90% al 100%, de forma particularmente preferida del 95% al 100% de unidades de repetición de la fórmula (2a) con respecto a la suma de las unidades de repetición de las fórmulas (2a), (2b) y (2c).

Se prefiere además que la proporción de unidades de repetición de fórmulas (2a), (2b) y (2c) tomadas en conjunto sea > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma incluso más preferida del 3% al 30% y de forma particularmente preferida del 4% al 20% con respecto al número total de todas las unidades de repetición del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E). Por consiguiente, se prefiere que el grado de hidroxilación sea de > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de forma particularmente preferida del 4% al 20%. Cuando se completa la reacción en la etapa b), el grado de hidroxilación del polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) corresponde al grado de epoxidación del polibutadieno con funcionalidad epoxi (C) correspondiente.

Para la forma de realización preferida de la etapa c) del procedimiento según la invención:

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

El, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) de la etapa b) sirve en la etapa c) como compuesto de partida 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 OH del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) se añade en una reacción de poliadición. Esto da lugar a la formación de los polibutadienos según la invención con cadenas de poliéter dispuestas en forma de peine (en posición lateral), es decir, a la formación del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G). Preferentemente, el polibutadieno modificado con poliéter (G) es un polibutadieno lineal que está modificado en forma de peine (en posición lateral) con restos de poliéter. Por lo tanto, se prefiere que el polibutadieno modificado con poliéter (G) presente una cadena principal de polibutadieno lineal y restos poliéter en posición lateral.

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

Por lo tanto, se prefiere que el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi usado en la etapa c) sea del grupo de óxidos de alquileo, preferentemente del grupo de óxidos de alquileo con 2 a 18 átomos de carbono, de forma más preferida del grupo de óxidos de alquileo con 2 hasta 8 átomos de carbono, de forma particularmente 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 que, el al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi utilizado en la etapa c) sea del grupo de los compuestos de glicidilo, preferentemente del grupo de los compuestos de glicidilo monofuncionales, de forma particularmente preferida del grupo que consiste en fenil glicidil éter, *o*-cresil glicidil éter, *terc*-butilfenil glicidil éter, alil glicidil éter, butil glicidil, éter, 2 -etilhexil glicidil éter, alcohol graso C₁₂/C₁₄ glicidil éter y alcohol graso C₁₃/C₁₅ glicidil éter.

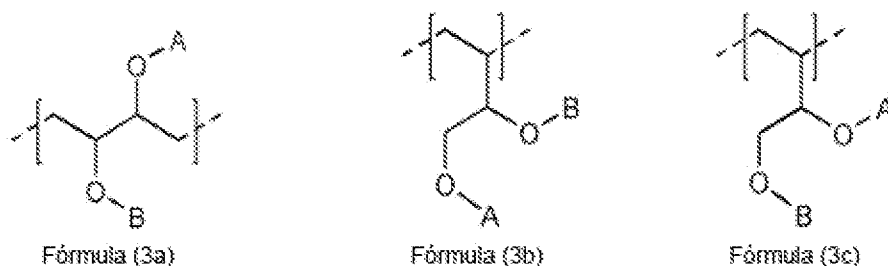
Los monómeros se pueden añadir opcionalmente individualmente en forma pura, alternativamente uno tras otro en cualquier orden de dosificación, pero también en forma de mezcla al mismo tiempo. Por lo tanto, la secuencia de las unidades monoméricas en la cadena de poliéter resultante está sujeta a una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

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

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

Los pesos moleculares de los restos poliéter en posición lateral pueden variarse según el procedimiento según la invención dentro de amplios límites y pueden controlarse de forma específica y reproducible mediante la relación molar de los monómeros añadidos con respecto a los grupos OH del, al menos un, polibutadieno con funcionalidad hidroxil (E) de la etapa b).

Los polibutadienos modificados con poliéter (G) producidos según la invención se caracterizan preferentemente por que contienen restos B unidos al esqueleto de polibutadieno a través de un grupo éter según las fórmulas (3a), (3b) y (3c).



Tal como se indicó anteriormente en la etapa b), el resto A en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) proviene del compuesto A-OH, es decir, el compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) usado en la etapa b). Como también se explicó anteriormente, en la etapa b) se deben distinguir dos casos, a saber, $A \neq H$ o $A = H$. En el primer caso, es decir, para $A \neq H$, el resto A en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) es idéntico al resto A en las fórmulas (2a), (2b) y (2c). En el segundo caso, es decir, para $A = H$, el resto A en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) es en cada caso independientemente H o un resto B. Por ejemplo, si se utiliza un alcohol alifático monofuncional con 1 a 6 carbonos átomos de carbono como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D), A es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, si se usa un ácido carboxílico como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D), entonces A es un resto acilo. Sin embargo, si se usa agua como compuesto con funcionalidad hidroxilo (D), A en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) es un resto B en caso de reacción con uno o más compuestos con funcionalidad epoxi (F), y en el caso de que A no reaccione sigue siendo hidrógeno. Cada grupo hidroxilo en posición lateral que reacciona da como resultado exactamente un resto -O-B en posición lateral. El resto B está formado a su vez por uno o varios monómeros, preferentemente varios monómeros, del, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) utilizado.

En el marco 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, alcóxidos de metales alcalinos, aminas, guanidinas, amidinas, compuestos de fósforo tales como trifenilfosfina, así como también catalizadores ácidos y ácidos de Lewis tales como SnCl_4 , SnCl_2 , SnF_2 , BF_3 y complejos de BF_3 , así como catalizadores de cianuro bimetálico (DMC).

Antes de la alimentación del epóxido, es decir, antes de la adición del, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi (F) utilizado, el reactor parcialmente lleno con el iniciador y el catalizador se inertiza, por ejemplo con nitrógeno. Esto se consigue, por ejemplo, evacuando y alimentado nitrógeno varias veces alternativamente. Es ventajoso evacuar 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 evacuado. 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 sirve al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo (E), o como iniciador también se puede utilizar un polibutadieno modificado con poliéter (G) ya producido según el procedimiento según la invención, tal como se describe a continuación.

Catálisis DMC

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.

Se prefiere que la concentración de catalizador sea preferentemente > 0 ppm a 1000 ppm, preferentemente > 0 ppm a 700 ppm, de forma particularmente preferida de 10 ppm a 500 ppm, con respecto a la masa total de los productos resultantes.

Preferentemente, el catalizador se dosifica una sola vez al reactor. Preferentemente este debe estar limpio, seco y libre 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 suspensión de catalizador. Si se utiliza una suspensión, el iniciador con funcionalidad OH es especialmente adecuado como agente de suspensión.

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 alquileo, 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 forma particularmente preferida de 100°C a 140°C .

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 forma particularmente preferida de 0,1 bar a 10 bar (absoluta).

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

10 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 conversión. 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 añadir materiales de partida. El catalizador DMC normalmente permanece en la mezcla de reacción.

15 Los epóxidos que no han reaccionado y posiblemente otros componentes volátiles se pueden eliminar después de la reacción mediante destilación al vacío, extracción con 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 presente.

20 **Catálisis básica**

Además de los catalizadores DMC, según la invención 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 e 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, de forma particularmente preferida aminas terciarias tales como trimetilamina y trietilamina.

30 Preferentemente se usan los catalizadores básicos en una concentración > 0% en moles al 100% en moles, preferentemente > 0% en moles al 50% en moles, de forma particularmente preferida del 3% en moles al 40% en moles, con respecto a la cantidad de grupos OH utilizados de los iniciadores.

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 forma particularmente preferida de 100 °C a 160 °C.

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 forma particularmente preferida de 1 bar a 10 bar (absoluta).

- 40 De forma particularmente preferida se lleva a cabo una reacción catalizada de forma básica en la etapa c) 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 conversión. La posreacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante reacción adicional en condiciones de reacción sin 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 con vapor o gas u otros procedimientos de desodorización. A este respecto, se eliminan los catalizadores volátiles tales como las aminas.

50 Para neutralizar los productos básicos se añaden ácidos 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 de poliéter en posición lateral se agita en presencia del ácido preferentemente a entre 40 °C y 95 °C y después se destila en seco en una destilación al vacío a < 100 mbar y de 80 °C a 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 fracción de masa con respecto a la masa total del producto final) y un índice de acidez de < 0,5 mg de KOH/g y estén prácticamente exentos de fosfato.

60 **Productos como iniciadores**

65 No siempre es posible conseguir el peso molecular deseada del producto final en una sola etapa de reacción, en particular en una etapa de alcoxilación. Especialmente si se desean cadenas laterales de poliéter largas y/o el iniciador de la etapa b) tiene una alta funcionalidad OH, se deben añadir grandes cantidades de monómeros epoxídicos. La geometría del reactor a veces no lo permite. Los polibutadienos 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 de poliéter en posición lateral y, por tanto, son adecuados 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 a 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.

Para la forma de realización preferida de la etapa d) del procedimiento según la invención:

En otra etapa d), el, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) se hace reaccionar con al menos un compuesto (I) para formar al menos un polibutadieno modificado con poliéster-poliéter (H).

Los restos B del polibutadieno modificado con poliéter (G), que tienen grupos hidroxilo terminales, se convierten adicionalmente de forma terminal para formar grupos éster. En este caso se seleccionan dilactidas o anhídridos cíclicos, puros o en cualquier mezcla, del grupo que consiste en anhídridos dicarboxílicos cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)ilsuccínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahidro-, dihidro-, metilhexahidro- y metiltetrahidroftálico y/o lactonas, puras o en cualquier mezcla, se seleccionan del grupo que consiste en valerolactonas, caprolactonas y butirolactonas, que pueden estar sustituidas o no sustituidas con restos orgánicos, preferentemente grupos metilo, preferentemente ε-caprolactona o δ-valerolactona.

Como carbonatos cíclicos se pueden utilizar en general todos los carbonatos cíclicos conocidos por el experto, que pueden obtenerse mediante la inserción de CO₂ en epóxidos, puros o en cualquier mezcla. Preferentemente se utilizan carbonatos derivados de éteres glicidos, siendo especialmente preferidos el carbonato de propileno y el carbonato de etileno.

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 poliéster resultante está sujeta a una distribución en bloques o una distribución estadística o una distribución gradual en el producto final.

Etapa opcional e)

En una etapa opcional e), se aclara el color del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G).

Si la etapa opcional e) sigue a la etapa d), se aclara el color de al menos un polibutadieno modificado con poliéster-poliéter (H). Sin embargo, el aclaramiento también puede tener lugar después de la etapa c) del procedimiento según la invención y aclarar el color del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G). El color se puede aclarar, por ejemplo, añadiendo carbón activado, preferentemente en un disolvente adecuado, o tratándolo con peróxido de hidrógeno. El aclaramiento del color se puede determinar preferentemente mediante el número de color Gardner (determinado según la norma DIN EN ISO 4630). Se prefiere que el índice de color Gardner del polibutadieno modificado con poliéter (G) se reduzca en al menos 1, preferentemente en al menos 2, debido al aclaramiento del color. Son especialmente preferidos los polibutadienos modificados con poliéter (G) con un índice de color Gardner de como máximo 3, en particular como máximo de 2,5.

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.

Otro objeto de la invención es una composición que contiene un compuesto según la invención con al menos una unidad de repetición (U)*, (V)* y/o (W)*.

5 La composición según la invención se utiliza preferentemente para la producción de materiales de revestimiento, pinturas y barnices, tales como tintas de impresión o de inyección o selladores y adhesivos.

La invención también se refiere al uso del compuesto según la invención con al menos una unidad de repetición (U)*, (V)* y/o (W)* como promotor de la adhesión, antiespumante, aditivo dispersante, agente humectante, aditivo hidrofobante, de reología, de deslizamiento, plastificante u otros aditivos para el sector de las pinturas y los barnices.

Los compuestos según la invención se pueden utilizar preferentemente en sistemas de revestimiento de 1 componente o 2 componentes, en sistemas de horneado de melamina, sistemas de temperatura ambiente o alta, sistemas UV. Después de añadir las sustancias según la invención se comprueban sus propiedades de mejora de la adhesión sobre distintos sustratos.

Preferentemente el sustrato es metal, hormigón, madera y/o un material compuesto tal como, por ejemplo, material compuesto de fibra de vidrio y/o fibra de carbono, acero (de diferente aleación y/o postratamiento), aluminio, sustratos minerales tales como vidrio, plásticos dimensionalmente estables y/o durómeros.

Por el término "sustratos metálicos" se entiende los siguientes materiales, pero no de forma concluyente: acero laminado en caliente y en frío con y sin postratamiento. Antes de su uso, los aceros no tratados se desengrasan con limpiadores especiales, por ejemplo de la empresa GARDOBOND®.

25 Como primera capa se puede aplicar una solución química, por ejemplo de la empresa GARDOBOND® tipo 26. Estos pueden tanto pulverizarse (S) como sumergirse (T). El postratamiento puede realizarse normalmente con una capa de conversión inorgánica basada en fosfado, pasivación alcalina o cromatizado. Esto se puede realizar mediante galvanización al fuego o electrolítica. Por ejemplo, se puede utilizar una solución acuosa de fosfato de zinc. Esto forma una capa de fosfato de zinc terciario o fosfato de hierro y zinc.

Sin embargo, también se puede llevar a cabo una fosfatación. Por ejemplo, se utiliza una solución acuosa con fosfatos alcalinos primarios. Estas láminas se pueden adquirir, por ejemplo, de la empresa Q-LAB® como tipo R-I.

35 Después se utiliza otra solución de enjuague químico para la pasivación para asegurar una capa protectora cerrada sobre el metal. Generalmente se utiliza agua desmineralizada o diversas soluciones de enjuague, por ejemplo Gardolene® D60, D86 o D6800.

El aluminio se suele laminar en frío en la calidad AIMg 1 G 18, por ejemplo de GARDOBOND® tipo AA 5005A o utilizando calidad AIMg0,4Si1,2 (especificación para automóviles) de la empresa GARDOBOND® tipo AA6016. A este respecto, la superficie se trata con una solución de cromatismo acuosa que contiene ácido crómico. Estas láminas están disponibles, entre otras, de la empresa Q-LAB® como tipo AL. Sin embargo, el acero galvanizado también se puede tratar adicionalmente con este procedimiento.

45 El término "vidrio" se refiere a vidrios de silicato inorgánicos, por ejemplo vidrio de borosilicato o vidrio sodocálcico, que se utilizan, por ejemplo, como botellas para bebidas. Generalmente se suministran con etiquetas o, más recientemente, se imprimen directamente.

Por el término "plásticos dimensionalmente estables" se entiende los siguientes polímeros, pero no de forma concluyente: acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamidas (PA), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polieteretercetona PEEK), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno (PP), polietileno (PE), mezclas de caucho sintético a base de etileno-propileno-dieno (EPDM).

55 En los sistemas de recubrimiento 1K, el polímero formador de película preferentemente no contiene grupos funcionales, ya que la formación de película se produce mediante secado físico, o dobles enlaces si el secado se produce mediante una mezcla de curado oxidativo y secado físico.

El polímero formador de película que se seca de forma puramente física se selecciona preferentemente del grupo de los polímeros de acrilato, por ejemplo de la empresa EVONIK® con la denominación comercial Degalan. Si se prefiere un polímero que se cure adicionalmente de forma oxidativa, normalmente se selecciona del grupo de aglutinantes alquídicos. Químicamente pertenecen a los poliésteres y se crean mediante la condensación de alcoholes y ácidos polipróticos con la adición de ácidos grasos para modificar las propiedades. Estos se diferencian según el nivel de contenido de aceite, que controla el comportamiento de secado. Si el contenido de aceite es inferior al 40%, se denomina alquido de aceite corto y se seca al aire. Si el contenido de aceite se encuentra entre el 40 y el 60%, se denomina resina alquídica de aceite medio, que se seca al horno. Si el contenido de aceite es superior al 60%, se obtiene un alquido que no se seca.

En la formulación según la invención se utiliza preferentemente una resina alquídica de secado al aire, de aceite corto, por ejemplo de la empresa WORLEEKyd®. La polimerización se realiza bajo la influencia del oxígeno a través de los dobles enlaces de los ésteres de ácidos grasos insaturados. Cabe destacar aquí el ácido α -linolénico poliinsaturado. Generalmente se utilizan secantes para acelerar el curado. Se trata preferentemente de octoatos. Por ejemplo, octoato de cobalto o calcio. En la formulación según la invención se utiliza un Octa-Soligen® Cobalt 6 y un Octa-Soligen® Calcium 10 en combinación con un nuevo secante Borchl® Coat OXY de la empresa BORCHERS®. También son posibles los octoatos de cobalto con la denominación comercial Octa-Soligen® Cobalt 10 u Octa-Soligen® Cobalt 12. También octoato de manganeso con la denominación comercial Octa-Soligen® Manganeso 10 u octoato de circonio con la denominación comercial Octa-Soligen® Zirkonium 18 de la empresa BORCHERS®. El manganeso (AKDRY Mn Octoate 6%) y el octoato de circonio también están disponibles de la empresa AMERICAN ELEMENTS®. Los octoatos de calcio también pueden obtenerse de la empresa PATCHEM® LTD con la denominación comercial Calcium Octoate 10%. Además se pueden utilizar secantes a base de bario, cerio, litio o estroncio. Hoy en día también se encuentran disponibles agentes secantes modernos a base de jabones metálicos de diversos ácidos carboxílicos. A base de ácido 2-etilhexanoico, por ejemplo de la empresa BORCHERS® con la denominación comercial Octa-Soligen® 203.

Si el secado se produce demasiado rápido, se añaden los denominados agentes de prevención de piel, a base de, por ejemplo, cetoximas, fenoles sustituidos o aldoximas. Estos forman complejos reversibles con los secantes. Las oximas, por ejemplo, pueden obtenerse de la empresa BODO MÖLLER® CHEMIE con la denominación comercial Dura® MEKO o Duroxim P o de FISHER SCIENTIFIC® con la denominación comercial Alfa Aesar® 2 Butanonoxim.

Sin embargo, siempre es necesaria la dilución con un disolvente orgánico adecuado para garantizar una buena procesabilidad. Preferentemente se utiliza xileno en la formulación según la invención. También es posible el uso de hidrocarburos alifáticos.

En los sistemas de recubrimiento 2K el polímero formador de película contiene preferentemente grupos funcionales que reaccionan con un endurecedor que contiene isocianato, un endurecedor que contiene amina o con un catalizador.

El polímero formador de película se selecciona preferentemente del grupo de polímeros de acrilato con funcionalidad hidroxil, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y/o polímeros de poliéter, polioxipropilaminas, polímeros de acrilato aminofuncionales o polímeros de poliéster y policarbamatos que reaccionan con un endurecedor que contiene isocianato

Normalmente, dichos polímeros poseen grupos hidroxil reactivos. De forma particularmente preferida se utilizan polímeros con varios grupos con funcionalidad hidroxil. Los acrilatos con funcionalidad hidroxil están disponibles, entre otras, de la empresa Allnex® con la denominación comercial MACRYNAL® o SETALUX®. Ejemplos de poliésteres con funcionalidad hidroxil están disponibles comercialmente, entre otras, con la denominación comercial DESMOPHEN® o SETAL®. Los poliéteres con funcionalidad hidroxil utilizables y disponibles comercialmente están disponibles, entre otras, con las denominaciones comerciales TERATHANE® o POLIMEG®.

El revestimiento 2K sometido a prueba según la invención presenta preferentemente un endurecedor seleccionado del grupo de los isocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

Ejemplos de endurecedores que contienen isocianato son isocianatos monoméricos, isocianatos poliméricos y prepolímeros de isocianato. Se prefieren los poliisocianatos a los isocianatos monoméricos debido a su menor toxicidad. Ejemplos de poliisocianatos son isocianuratos, uretdionas y biurets a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Ejemplos de productos disponibles comercialmente se encuentran con la denominación comercial DESMODUR® de Covestro o VESTANAT® de Evonik Industries. Productos muy conocidos son DESMODUR® N3200, DESMODUR® N3300, DESMODUR® N3600 DESMODUR® N75, DESMODUR® XP2580, DESMODUR® Z4470, DESMODUR® XP2565 y DESMODUR® VL de Covestro. Otros ejemplos son VESTANAT® HAT 2500 LV, VESTANAT® HB 2640 LV o VESTANAT® T 1890E de Industrias Evonik. Ejemplos de prepolímeros de isocianato son DESMODUR® E XP 2863, DESMODUR® XP 2599 o DESMODUR® XP 2406 de Covestro. Se pueden utilizar otros prepolímeros de isocianato conocidos por los expertos en la técnica.

Es posible utilizar catalizadores para el curado. Se pueden utilizar los siguientes catalizadores, seleccionados de entre compuestos orgánicos de Sn(IV), Sn(II), Zn, Bi o aminas terciarias.

Los catalizadores se seleccionan preferentemente del grupo de catalizadores de organoestaño, titanatos o circonatos, compuestos organometálicos de aluminio, hierro, calcio, magnesio, zinc o bismuto, ácidos de Lewis o ácidos/bases orgánicos, amidinas, guanidinas o aminas lineales o cíclicas o se utiliza una mezcla de los mismos.

Como catalizadores de curado se prefieren compuestos orgánicos de estaño, tales como, por ejemplo, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannoxano, óxido de dioctilestaño, preferentemente diacetilacetato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño,

diocilestannoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, de forma particularmente preferida dicarboxilato de dioctilestaño y dilaurato de dioctilestaño. Además, también se pueden utilizar sales de zinc tales como octoato de zinc, acetilacetato de zinc y 2-etilcaproato de zinc, o compuestos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Se prefiere el uso de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc) y compuestos de tetraalquilamonio, siendo particularmente preferido el octoato de zinc. También se prefieren catalizadores de bismuto, por ejemplo TIB Kat (TIB Mannheim) o catalizadores de Borch[®], titanatos, por ejemplo isopropilato de titanio (IV), compuestos de hierro (III), por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de aluminio, tales como triisopropilato de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio y otros alcóxidos, así como acetilacetato de aluminio, compuestos de calcio, tales como etilendiaminatetraacetato de sodio y calcio o diacetilacetato de calcio, o aminas, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)-metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También se prefieren como catalizadores ácidos de Brønsted orgánicos o inorgánicos tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono- y/o diésteres, tales como, por ejemplo, fosfato de butilo, fosfato de (iso-)propilo, fosfato de dibutilo, etc. Se prefieren además compuestos orgánicos y organosilícicos que portan grupos guanidina. Naturalmente también se pueden utilizar combinaciones de varios catalizadores. Además, también se pueden utilizar bases fotolatentes como catalizadores, tales como las que se describen en el documento WO 2005/100482.

El catalizador de curado se utiliza preferentemente en cantidades del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,05 al 4,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3% en peso, con respecto a la masa total de la composición curable utilizada.

También puede resultar útil el uso de disolventes. Los disolventes pueden servir, por ejemplo, para reducir la viscosidad del aglutinante no reticulado o favorecer la absorción sobre la superficie. Como disolventes se pueden utilizar en principio todos los disolventes y mezclas de disolventes. La elección de un disolvente adecuado puede realizarse, a este respecto, del grupo de los alcanos, alquenos, alquinos, benceno y aromáticos con sustituyentes alifáticos y aromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres lineales y cíclicos y a altas presiones también dióxido de carbono, hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, cetonas o aldehídos, lactonas (γ -butirolactona), lactamas (por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona), nitrilos, nitrocompuestos, carboxamidas terciarias (dimetilformamida), derivados de urea tales como tetrametilurea o dimetilpropilenurea (DMPU), sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido (DMSO), sulfonas tales como sulfolano, ésteres de ácido carbónico tales como carbonato de dimetilo o carbonato de etileno. También se pueden mencionar disolventes próticos tales como agua, metanol, etanol, n- e isopropanol y otros alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos carboxílicos y sus ésteres, así como anhídridos, amidas primarias y secundarias tales como formamida. Se prefieren disolventes aceptados en el sector de las aplicaciones de revestimiento, tales como, éteres, por ejemplo t-butil metil éter, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de n-butilo, acetato de terc-butilo o carbonato de dietilo, y alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y los distintos regioisómeros de propanol y butanol. Además, los disolventes preferidos son disolventes aromáticos y/o alifáticos tales como disolventes de benceno, tolueno o cortes de nafta.

Si es necesario, también se pueden añadir una o más sustancias, seleccionadas del grupo que comprende co-reticulantes, materiales ignífugos, desaireadores, endurecedores, antimicrobianos y conservantes, colorantes, tintes y pigmentos, anticongelantes, fungicidas, auxiliares de pulverización, agentes humectantes, fragancias, fotoprotectores, captadores de radicales, absorbentes UV y estabilizantes, en particular estabilizantes contra cargas térmicas y/o químicas y/o cargas provocadas por la luz ultravioleta y visible.

Los estabilizantes UV son preferentemente productos conocidos a base de sistemas fenólicos impedidos o benzotriazoles. Como fotoestabilizantes se pueden utilizar, por ejemplo, las denominadas aminas HALS. Como estabilizantes pueden utilizarse, por ejemplo, los productos o combinaciones de productos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo estabilizantes Tinuvin[®] (BASF), tales como, por ejemplo, estabilizantes Tinuvin[®] (BASF), por ejemplo Tinuvin[®] 1130, Tinuvin[®] 292 o Tinuvin[®] 400, preferentemente Tinuvin[®] 1130 en combinación con Tinuvin[®] 292. La cantidad de uso depende del grado de estabilización requerido.

Para colorear revestimientos son adecuados pigmentos a base de dióxido de titanio y otros pigmentos blancos, pigmentos colorantes inorgánicos tales como, por ejemplo, óxidos de hierro, pigmentos de cromo, pigmentos ultramarinos, pigmentos colorantes orgánicos tales como, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona y también negro de humo. Para mejorar la protección contra la corrosión se utilizan los típicos pigmentos protectores contra la corrosión, tales como, por ejemplo fosfato de zinc.

Las cargas son preferentemente creta precipitada o molida, carbonatos inorgánicos en general, silicatos precipitados o molidos, sílices precipitadas o pirógenas, polvo de vidrio, esferas huecas de vidrio (las denominadas burbujas), óxidos metálicos tales como TiO₂, Al₂O₃, sulfatos de bario naturales o precipitados, polvos de cuarzo, arena, trihidratos de aluminio, talco, mica, polvos de cristobalita, fibras de refuerzo tales como fibras de vidrio o fibras de carbono, wollastonitas de fibras largas o cortas, corcho, hollín o grafito. Se pueden utilizar ventajosamente cargas hidrófobas

porque estos productos presentan menos entrada de agua y mejoran la estabilidad de almacenamiento de las formulaciones.

5 También es posible utilizar las sustancias según la invención en formulaciones curables por UV. A este respecto, el curado tiene lugar mediante polimerización radicalaria.

10 Los polímeros formadores de película se seleccionan preferentemente del grupo de los acrilatos y metacrilatos. En la mayor parte de los casos se trata de una mezcla de, por ejemplo, un acrilato de poliéter de la empresa BASF con la denominación comercial Laromer LR 8945[®] y un acrilato de poliéster de BASF[®] con la denominación comercial Laromer LR8799 o Laromer LR8800.

Los posibles disolventes reactivos son diacrilato de hexadiol o triacrilato de trimetilolpropano.

15 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.

I. Ejemplos de fabricación

20 Procedimientos generales

Cromatografía de permeación en gel (GPC):

25 Se llevaron a cabo mediciones de GPC para determinar la polidispersidad (M_w/M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) 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.

30 Determinación del contenido de grupos epóxido en polibutadieno (contenido de epóxido, grado de epoxidación):

35 El contenido de grupos epóxido se determinó utilizando espectroscopia de RMN de ¹³C. Se utilizó un espectrómetro de RMN Bruker Avance 400. Las muestras se disolvieron en deuteriocloroformo. El contenido de epóxido se define como la proporción de unidades de butadieno epoxidado en % molar con respecto al total de todas las unidades de repetición presentes en la muestra. Esto corresponde al número de grupos epóxido del polibutadieno epoxidado dividido por el número de dobles enlaces del polibutadieno utilizado.

Determinación del índice de acidez:

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

Preparación del promotor de la adhesión según la invención.

45 Basándose en la solicitud de patente europea aún no publicada EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013 1.1, se llevaron a cabo las etapas a) - c). A modo de ejemplo se describe respectivamente el primer ejemplo con respecto al peso del componente. Los pesos y parámetros utilizados para los productos intermedios y finales se pueden encontrar en las tablas respectivas.

50 Etapa a) Producción de polibutadienos epoxidados

Para producir un polibutadieno epoxidado se utilizó un polibutadieno de fórmula (1) con la estructura $x=1\%$, $y=24\%$ y $z=75\%$ (Polyvest[®] 110).

55 A modo de ejemplo para el ejemplo A1:

60 En un matraz de vidrio de varias bocas de 5 litros se dispusieron 1500 g de Polyvest[®] 110 en atmósfera de nitrógeno y 81,0 g de ácido fórmico conc. en 1500 g de cloroformo a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente gota a gota 300 g de solución al 30% de H₂O₂ (30% en peso de H₂O₂ con respecto a la masa total de la solución acuosa) y después la solución se calentó a 50°C durante 5,5 horas. Una vez finalizada la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se separó la fase orgánica y se lavó cuatro veces más con H₂O. dest. Se eliminaron por destilación el exceso de cloroformo y el agua restante. Se obtuvieron 1440 g del producto, a los que se añadieron 1000 ppm de Irganox[®] 1135 y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

65 La evaluación utilizando RMN de ¹³C reveló un grado de epoxidación de aproximadamente el 8,5% de los dobles enlaces. $M_w=4597$ g/mol; $M_n=1999$ g/mol; $M_w/M_n=2,3$

Para los otros ejemplos A2 - A5, el peso, las condiciones de reacción y las evaluaciones se pueden encontrar en la tabla 1. Para una mejor comprensión lectora, también se mantuvo la designación de los ejemplos A1 - A5 para las tablas 2 y 3.

5

Tabla 1: Polibutadieno epoxidado

	Polibutadieno [g]	Ácido fórmico conc. [g]	CHCl ₃ [g]	Solución al 30% de H ₂ O ₂ [g]	t [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Grado de epoxidación [%]	Rendimiento [g]
A1	1500	81,0	1500	300	5,5	1999	4597	2,3	8,5	1440
A2	1500	81,0	1500	300	7	2001	4620	2,4	8,5	1425
A3	800	43,2	800	160	10	1982	4757	2,4	8,6	771
A4	800	43,2	800	160	9,5	1992	4582	2,3	8,3	767,10
A5	800	43,2	800	160	10	2011	4625	2,3	8,4	756

Etapa b) Producción de polibutadienos con funcionalidad hidroxil

5 Para producir un polibutadieno hidroxilado se utilizó el polibutadieno epoxidado A1 de la etapa a). El grado de hidroxilación es el número de grupos OH del polibutadieno con funcionalidad OH dividido por el número de dobles enlaces del polibutadieno utilizado en la etapa a). Para la producción, se dispusieron 1400 g del polibutadieno epoxidado en 1400 g de isobutanol en un matraz de cuatro bocas de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno y se mezclaron con 80 ppm de ácido trifluorometanosulfónico (con respecto a la masa de polibutadieno epoxidado) mientras se agitaba. Después la mezcla se calentó a 70°C y la mezcla se agitó a esta temperatura durante 6 horas. Durante la reacción la mezcla de reacción se aclara. Una vez finalizada la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y la solución se neutralizó añadiendo 21,4 g de solución sat. de NaHCO₃. Se calentó a 115°C y se eliminaron al vacío el exceso de agua y el exceso de alcohol por destilación. El alcohol recuperado por destilación y, dado el caso, secado, se puede volver a utilizar en síntesis posteriores. El secado del isobutanol absoluto se puede producir, por ejemplo, mediante destilación o añadiendo agentes secantes tales como, por ejemplo, tamices moleculares. Se obtuvieron 1455 g de un producto de color marrón, a los que se añadieron 1000 ppm de Irganox® 1135 y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

10 La evaluación utilizando RMN de ¹³C reveló una conversión completa de todos los grupos epóxido, lo que dio como resultado un grado de hidroxilación de aproximadamente el 8,5%.

20 $M_w=6228$ g/mol; $M_n=2196$ g/mol; $M_w/M_n=2,8$

La etapa se llevó a cabo de forma análoga para los otros ejemplos, véase la tabla 2.

Tabla 2: polibutadieno con funcionalidad hidroxil

	Polibutadieno epoxidado de la tabla 1 [g]	Iso-Butanol [g]	Solución de NaHCO ₃ sat. [g]	t [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Grado de hidroxilación [%]	Rendimiento [g]
A1	1400	1400	21,4	6	2196	6228	2,8	8,5	1455
A2	1400	1400	21,4	4,5	2203	6080	2,8	8,5	1467
A3	725	725	11,1	4,5	2331	8534	3,7	8,6	747
A4	720	720	11,0	5	2325	7551	3,2	8,3	752
A5	700	700	10,7	6	2313	7898	3,4	8,4	726

Etapa c) Producción de polibutadienos alcoxilados

5 En un autoclave de 3 litros se dispusieron en atmósfera de nitrógeno 334,0 g del polibutadieno A2 con funcionalidad hidroxil de la etapa b) y 19,2 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) y se agitaron durante 1 h a 50 °C. A continuación se calentó a 115 °C con agitación y se evacuó el reactor a una presión interna de 30 mbar con el fin de eliminar el exceso de metanol y otros ingredientes volátiles presentes por destilación. Se dosificó una mezcla de 332 g de óxido de etileno (EO) y 306 g de óxido de propileno (PO) de forma continua y con enfriamiento en un periodo de 9 h a 115 °C y como máximo 3,5 bar de presión interna del reactor (absoluta). La posreacción de 30 minutos a 115 °C vino seguida por la desgasificación. 10 Las fracciones volátiles tales como óxido de etileno residual y óxido de propileno se eliminaron por destilación al vacío. El producto se enfrió a 95 °C, se neutralizó con H₃PO₄ al 30% a un índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g y se añadieron 1000 ppm de Irganox® 1135. El agua se eliminó mediante destilación al vacío y las sales precipitadas se separaron por filtración. Se aislaron 1076 g de polibutadieno alcoxilado transparente, de viscosidad media y color naranja, y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

15 $M_w=13481$ g/mol; $M_n=3209$ g/mol; $M_w/M_n=4,2$

Otros ejemplos y ejemplos comparativos según la tabla 3 se llevaron a cabo de forma análoga a los pesos y condiciones de reacción indicados. Las modificaciones de la alcoxilación se pueden ver en la columna "Perfil de dosificación". 20

Tabla 3: polibutadieno alcoxilado

	Polibutadieno hidroxilado [g] de la tabla 2	Perfil de dosificación	t [h]	Cat. [g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	IA [mg de KOH/g]	Rendimiento [g]	Estado de agregación
A1 o, respectivamente, VGA1	532 del A1	586 g de PO	8	30,3	3233	13.650	4,5	0,1	1062	líquido
A2 o, respectivamente, VGA2	555 del A2	332 g de EO / 306 g de PO	6,5	31,6	3209	13.481	4,2	0,1	1013	líquido
A3	455 del A3	752 g de PO	9	25,9	2938	17.391	5,92	0,1	1134	líquido
A4 o, respectivamente, VGA4	627 del A4	520 g de PO / 920 g de EO	10	35,8	4373	18.940	4,3	0,1	7269	líquido
A5	303 del A5	835 g de PO	9	17,3	2999	20.638	6,88	0,1	1052	líquido

Etapa d) Preparación de los polibutadienos modificados con poliéster-poliéter según la invención mediante esterificación del polibutadieno alcoxilado.

A modo de ejemplo para el ejemplo PPA1:

5 Se dispusieron 120 g del polibutadieno alcoxilado de la etapa c), 40 g de ϵ -caprolactona (Aldrich) y 40 g de δ -
valerolactona (Aldrich) en atmósfera de nitrógeno en un matraz de cuatro bocas de 500 ml y se calentaron a 40 °C.
Después de añadir 0,95 g de Tyzor[®] se calentó NBZ (0,5% en peso con respecto a la masa total de la mezcla de
10 reacción) a 160 °C y se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. Después de enfriar, se aislaron 188 g de un producto
pastoso de color marrón anaranjado.

Se llevaron a cabo ejemplos adicionales con los pesos (% en peso) y las condiciones de reacción enumeradas en la
tabla 4.

Tabla 4: Compuesto según la invención

Poliéster-poliéter según la invención	Poliбутadieno alcoxilado [g] de la tabla 3	Poliбутadieno alcoxilado/ε-caprolactona/δ-valerolactona (% en peso)	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Rendimiento [g]	Estado de agregación
PPA1	A1	60/20/20	2937	14.032	4.78	198	líquido
PPA2	A2	60/40/0	2855	14.072	4.93	198	sólido
PPA3	A3	80/20/0	2882	16.556	5.75	188	líquido
PPA4	A4	80/20/0	3725	18.839	5.06	188	pastoso
PPA5.1	A5	80/20/0	3034	17.914	5.90	188	líquido
PPA5.2	A5	60/40/0	3334	17.730	5.32	198	pastoso
PPA5.3	A5	60/20/20	2751	17.054	6.20	198	líquido

II. Ejemplos de aplicación

Condiciones generales

5 Si en el marco de la presente invención se proporcionan porcentajes, a menos que se indique lo contrario, son porcentajes en peso. Para las composiciones, a menos que se indique lo contrario, los porcentajes se refieren a la composición total. Si en adelante se indican valores medios, son medias numéricas a menos que se indique lo contrario. Si en adelante se indican valores de medición, estos valores de medición se determinaron a una presión de 101325 Pa, una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente el 40%, a menos que se indique lo contrario.

Dispositivos

- 15 Mezclador Speedmixer, empresa Hauschild Engineering modelo FAC 150.1 FVZ
- Estufa de secado, empresa Binder, tipo de dispositivo FDL 115 E2
- Dispermat, empresa Getzmann tipo de dispositivo CV2-SIP
- 20 Comprobador de corte reticular, norma DIN EN ISO 2409, juego de plantillas de corte retocular CCP
- Cuchillo cortador, empresa HEYCO modelo 01664000000
- 25 Cinta adhesiva, empresa TESA 4651
- Balanza de laboratorio, Sartorius MSE 6202 S 100 DO
- Rasqueta en espiral, empresa BYK Gardner, 100 µm

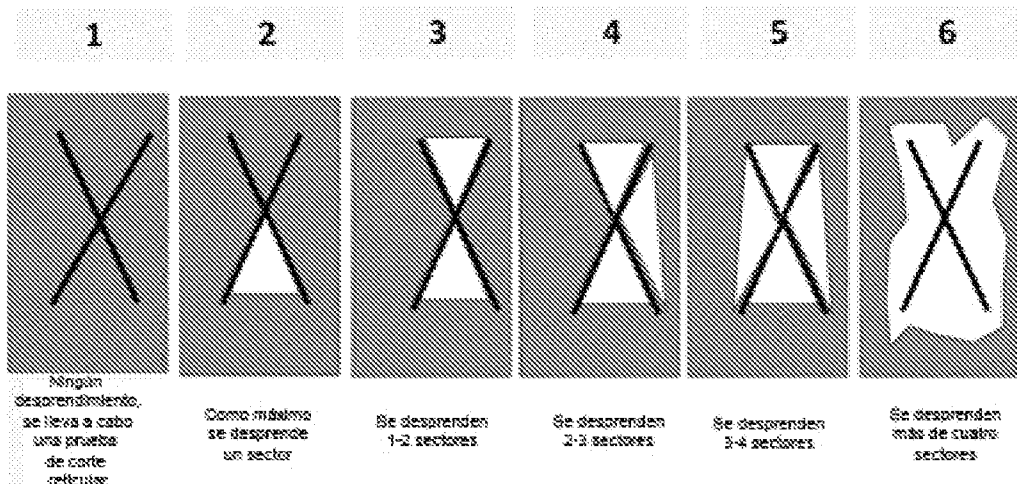
Procedimientos

Prueba de adherencia

35 Para comprobar de forma óptima la capacidad de adhesión de los promotores de la adhesión, se ha demostrado que es útil llevar a cabo en primer lugar un examen preliminar con la prueba de corte de Andreas. Si una muestra se califica con un 1 (ningún desprendimiento), se somete a la prueba de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409. Por lo tanto, se puede minimizar el tiempo y el esfuerzo. A veces es suficiente utilizar solo el valor de la prueba de corte de Andreas.

a) Pruebas preliminares con la prueba de corte de Andreas

40 Con un cuchillo cortador se cortan a lo largo de una regla dos rayas a 90° entre sí y de 3 a 4 cm de longitud cada una en el recubrimiento hasta el sustrato. En el caso de sustratos plásticos se debe tener cuidado de no cortar el sustrato, si es posible. A continuación se cubre la zona rayada con cinta adhesiva TESA 4651, se presiona firmemente y después se retira. Se evalúa de la forma siguiente:



b) La prueba de corte reticular se lleva a cabo según la norma DIN EN ISO 2409.

El examen de compatibilidad se determina evaluando visualmente la película de barniz usando la escala (tabla 5).

Tabla 5: Escala de valoración visual de la película de barniz:

Apariencia/características	
1	Transparente
2	Parcialmente turbia
3	Ligeramente turbia o con motas
4	Turbia, con motas y poros
5	Muy turbia y/o cráteres, motas, poros, problemas de humedecimiento

5

Materiales**Tabla 6: Materias primas para las formulaciones de barniz**

Denominación comercial	Descripción química	Propósito de uso	Empresa
Degalan® 64/12	Poliacrilato lineal de secado al aire	Polímero formador de película	Empresa; Evonik
Macrynal® SM 510/60 LG	Poliacrilato con funcionalidad hidroxilo	Polímero formador de película	Empresa: Allnes
Setal® 1603	Poliéster que contiene grupos hidroxilo	Polímero formador de película	Empresa: Allnex
Desmodur® N 3200	Poliisocianato	Endurecedor	Empresa: Covestro
Desmodur® N 3600	Poliisocianato	Endurecedor	Empresa: Covestro
Acetato de butilo	Acetato de butilo	Disolvente	Empresa: Sigma-Aldrich
Acetato de butildiglicol	Acetato de butildiglicol	Disolvente	
Solvesso 100	Hidrocarburo aromático en el intervalo de destilación 166°C-181°C	Disolvente	Brenntag
Hydrosol A 170	Hidrocarburo aromático	Disolvente	DHC Solvent Chemie GmbH
Xileno	Mezcla isomérica de hidrocarburos aromáticos	Disolvente	Empresa: Sigma-Aldrich
Acetato de metoxipropilo	Ésteres de ácido carboxílico	Disolvente	Empresa: Sigma-Aldrich
TIB KAT® 318	Dicarbonato de dioctilestaño	Catalizador	TIB Chemicals AG
TIB KAT® 218	Dilaurato de dibutilestaño	Catalizador	TIB Chemicals AG
TEGO® Flow 300	Polímero que contiene acrilato	Aditivo nivelador	Empresa; Evonik
TEGO® Airex 990	Antiespumante/desaireador	Antiespumante/desaireador	Empresa; Evonik

10

Producción de las formulaciones de barniz

Para las pruebas de aplicación se produjeron en primer lugar tres formulaciones de barniz E1 a E3 correspondientes a los componentes y cantidades de la tabla 7.

15

Formulación de barniz E1:

Los componentes (P1+P8) con las cantidades enumeradas en la tabla 3 se extrapolaron a 2 kg y se pesaron en una lata de chapa con una capacidad volumétrica de 2,5 l. La mezcla se agitó durante 20 minutos utilizando el dispositivo Dispermat de la empresa Getzmann, tipo de dispositivo CV2-SIP, un disco dispersante con un diámetro de 8 cm y una velocidad de rotación de 500 rpm.

20

Formulación de barniz E2:

Los componentes (P2+P5 a P8, P11+P12 y P14+P15), sin el endurecedor (P5), con las cantidades enumeradas en la tabla 6 se extrapolaron a 2 kg. En primer lugar, se pesó P2 en una lata de chapa con una capacidad volumétrica de 2,5 l. Las posiciones P5 a P8 y P11+P12, P14+P15 se añadieron secuencialmente con agitación. La mezcla se preparó utilizando el dispositivo Dispermat de la empresa Getzmann, tipo de dispositivo CV2-SIP, un disco dispersante con un diámetro de 8 cm y una velocidad de rotación de 500 rpm y se agitó durante otros 20 minutos después de añadir la última posición. Se tuvo cuidado para garantizar que no se observaran estrías.

Formulación de barniz E3:

Para la formulación de barniz E2, todos los componentes (P3+P4, P7 y P9+P10, P13+P15) excepto el endurecedor (P4) se extrapolaron a 2 kg utilizando las cantidades enumeradas en la tabla 3 y se pesaron en una lata de chapa con una capacidad volumétrica de 2,5 l. La mezcla se agitó utilizando un dispositivo Dispermat de la empresa Getzmann, tipo de dispositivo CV2-SIP con un disco dispersante con un diámetro de 8 cm y una velocidad de rotación de 500 rpm. En primer lugar, se dispuso el aglutinante (P3), todos los demás componentes (P7 y P9+P10, P13+P15) se añadieron con agitación. Después de añadir la última posición, se continuó con la agitación durante otros 20 minutos.

1) Preparación de las formulaciones de barniz para las pruebas de aplicación

Los compuestos según la invención PPA1 - PPA5.3, los ejemplos comparativos VGA1, VGA2, VGA4 y PV 110 (Polyvest® 110) se añadieron en cada caso al 5% en peso con respecto al contenido de sólidos respectivo (para E1 = 30%; E2 = 57,5%; E3 = 56,3%). Como referencia cero se utilizaron las formulaciones de barniz E1 a E3 sin adición de polibutadieno. VGA1, VGA2, VGA4 son polibutadienos alcoxilados sin esterificación posterior.

Para la incorporación de los compuestos según la invención PPA1 - PPA5.3, los ejemplos comparativos VGA1, VGA2, VGA4 y PV 110 (Polyvest® 110) se pesaron en cada caso 20 g de las formulaciones de barniz E1 a E3 (en el sistema 2K que incluye el endurecedor) en un bote de rosca de PP de 50 ml (Dürrmann GmbH & Co KG, 85664 Hohenlinden) y se mezclaron utilizando un mezclador Speedmixer durante dos minutos a 2000 revoluciones por minuto (empresa Hauschild Engineering, tipo DAC 150 FVZ). Las formulaciones de barniz preparadas se aplicaron después a diversos sustratos usando una rasqueta en espiral de 100 µm de forma que se lograra un espesor de capa seca de aproximadamente 40 µm en un estado seco. Se aplicó E1 al vidrio. Se aplicó E2 a vidrio, ABS y aluminio. Se aplicó E3 a paneles Q A36 de acero. Los sustratos aplicados se secaron o, respectivamente, se curaron a temperatura ambiente (23°C) durante la noche y a continuación a 60°C durante 2 días.

Tabla 7: Composición de, en cada caso, 100 g de las formulaciones de barniz

Posición P.	Materias primas [g]	E1	E2	E3
1	Degalan® 64/12	30,0		
2	Macrynal® SM 510/60 LG		60,1	
3	Setal® 1603			55,7
4	Desmodur® N 3600			30,6
5	Desmodur® N 3200		21,3	
6	Acetato de metoxipropilo		4,6	
7	Acetato de butilo	70	5,5	11,1
8	Solvesso 100		3,4	
9	Hydrosol A 170			1,1
10	Acetato de butildiglicol			1,1
11	Xileno		4,2	
12	TIB KAT® 318		0,3	
13	TIB KAT® 218			0,3
14	TEGO® Flow 300		0,5	
15	TEGO® Airex 990		0,1	0,1

Los resultados se pueden encontrar en las tablas siguientes.

Tabla 8: Formulación de barniz E1 sobre vidrio

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación		corte de Andreas / corte reticular	
	PO (Masa)	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)		
E1			5/-	1
PV 110			1 / GT5	5
PPA5.1	835 g	80/20/0	1 / GT5	1
PPA5.2	835 g	60 / 40 / 0	1 / GT5	1
PPA5.3	835 g	60 / 20 / 20	1 / GT5	1

5 Como era de esperar, la formulación de barniz E1 como referencia cero no mostró adherencia al vidrio. El ejemplo comparativo PV 110 mostró una adherencia comparable, pero la película de barniz estaba turbia y tenía motas y/o poros.

10 Las formulaciones de barniz con los polibutadienos modificados con poliéster-poliéter según la invención mostraron también una buena adherencia al vidrio y al mismo tiempo una muy buena compatibilidad.

Tabla 9: Formulación de barniz E2 sobre vidrio

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa) tomado de la tabla 3	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)		
E2			6	1
PV 110			6	4
PPA1	0 / 586 g	60 / 20 / 20	1 / GT0	3
VGA2	332 g / 306 g		2	1
PPA2	332 g / 306 g	60 / 40 / 0	1 / GT0	2
PPA3	0 / 752 g	80 / 20 / 0	1 / GT0	4
PPA5.2	0 / 835 g	60 / 40 / 0	1 / GT0	3
PPA5.3	0 / 835 g	60 / 20 / 20	1 / GT0	3

15 Las formulaciones de barniz E2 según la invención sobre vidrio mostraron una mejor adherencia que las de los ejemplos comparativos. La compatibilidad es al menos mejor que la del PV110. La formulación de barniz con polibutadieno modificado con poliéter no esterificado no se adhirió tan bien al vidrio como la de PPA2.

Tabla 10: Formulación de barniz E2 sobre ABS

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa) tomado de la tabla 3	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)		
E2			6	1

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación			
	EO/PO (masa) tomado de la tabla 3	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)	corte de Andreas / corte reticular	
PV 110			6	4
PPA1	0 / 586 g	60 / 20 / 20	2	3
VGA2	332 g / 306 g		4	1
PPA2	332 g / 306 g	60 / 40 / 0	1 / GT0	2
PPA5.1	0 / 835 g	80 / 20 / 0	1 / GT0	3
PPA5.2	0 / 835 g	60 / 40 / 0	1 / GT0	3
PPA5.3	0 / 835 g	60 / 20 / 20	1 / GT0	3

La adherencia de las formulaciones de barniz según la invención mostró consistentemente una muy buena adherencia a ABS. En comparación con el conocido PV110, también son más compatibles.

5

Tabla 11: Formulación de barniz E2 sobre panel Q A36 de aluminio

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación			
	EO/PO (masa) tomado de la Tabla 3	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)	corte de Andreas / corte reticular	
E2			6	1
PV 110			5	4
VGA1	0 / 586 g		5	2
PPA1	0 / 586 g	60 / 20 / 20	1 / GT0	3
VGA2	332 g / 306 g		3	1
PPA2	332 g / 306 g	60/40/0	1 / GT0	2
VGA4	520 g / 920 g		3	1
PPA4	520 g / 920 g	80 / 20 / 0	1 / GT0	1
PPA5.1	0 / 835 g	80 / 20 / 0	1 / GT0	3
PPA5.2	0 / 835 g	60 / 40 / 0	1 / GT0	3
PPA5.3	0 / 835 g	60 / 20 / 20	1 / GT0	3

También en este caso las formulaciones de barniz según la invención tienen cualidades superiores en su adherencia al conocido PV110 y a los polibutadienos modificados con poliéter no esterificados.

10

Tabla 12: Formulación de barniz E3 sobre panel Q S36 de acero

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación			
	EO/PO (masa) tomado de la tabla 3	Polibutadieno alcoxilado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)	corte de Andreas / corte reticular	
E3			5	1

Productos	Modificación química		Adherencia	Compatibilidad
	Perfil de dosificación			
	EO/PO (masa) tomado de la tabla 3	Polibutadieno alcoxlado/ ϵ - caprolactona/ δ -valerolactona (% en peso)	corde de Andreas / corde reticular	
PV 110			5	5
VGA1	0 / 586 g		3	3
PPA1	0 / 586 g	60 / 20 / 20	1 / GT5	1
VGA5	0 / 835 g		1 / GT3	4
PPA5.2	0 / 835 g	60 / 40 / 0	1 / GT5	1

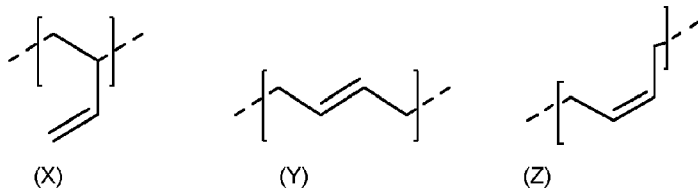
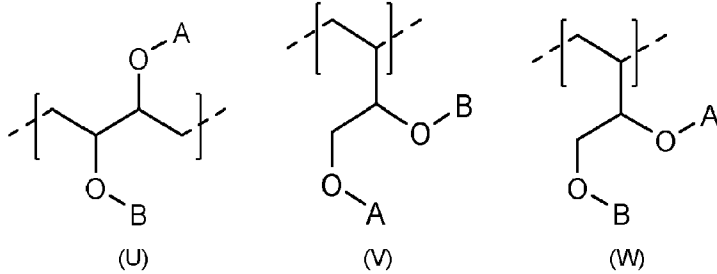
En este caso, las formulaciones de barniz E3 según la invención para acero mostraron cualidades superiores sobre los polibutadienos modificados con poliéter no esterificados y el conocido PV 110, tanto en términos de sus propiedades de adherencia como de su compatibilidad.

5

REIVINDICACIONES

1. Compuestos a base de polibutadieno modificado con poliéter, en los que el polibutadieno modificado con poliéter comprende unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en los restos divalentes.

5



10

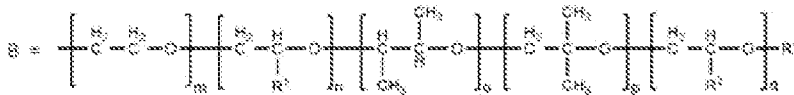
en los que

A es en cada caso, independientemente unos de otros, un resto orgánico monovalente o un resto hidrógeno, preferentemente seleccionado en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 6 átomos de carbono,

15

de forma particularmente preferida seleccionado en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

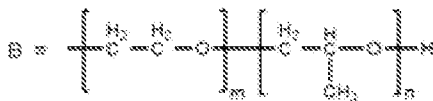
B se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos de fórmula (4a),



Fórmula (4a)

20

preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos de fórmula (4b),



Fórmula (4b)

25

R¹ se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 16 átomos de carbono,

siendo preferentemente en cada caso, independientemente unos de otros, un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo,

30

siendo de forma particularmente preferida en cada caso, independientemente unos de otros, un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;

R² es un resto de fórmula -CH₂-O-R³;

R³ se selecciona en cada caso, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 3 a 18 átomos de carbono,

35

siendo preferentemente en cada caso, independientemente unos de otros, 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;

siendo de forma particularmente preferida un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;

R⁴ es hidrógeno;

40

y

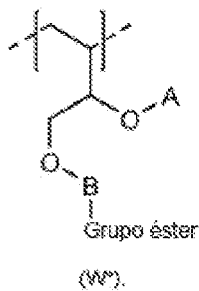
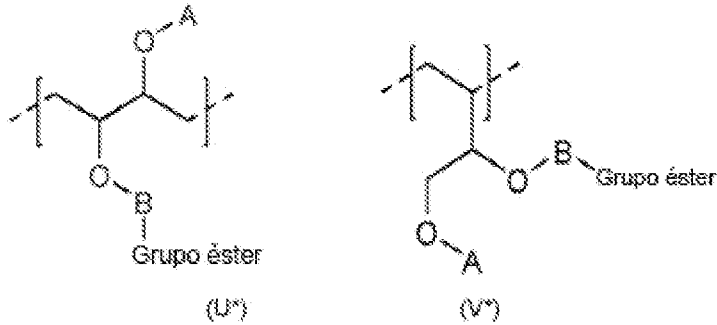
m, n, o, p y q son cada uno independientemente de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma particularmente preferida de 0 a 100, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma particularmente preferida superior a 10;

considerándose cada permutación de las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z), así como de las unidades de repetición en el resto B, con la condición de 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) sea > 0%, caracterizado por que

5 el resto B presenta al menos un grupo éster.

2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que el grupo éster se forma haciendo reaccionar los restos B con compuestos (I) seleccionados del grupo que consiste en anhídridos cíclicos, lactonas, dilactidas o carbonatos cíclicos como monómeros o comonómeros, en el que el compuesto comprende unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en los restos

10



15

3. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los anhídridos cíclicos, en forma pura o en cualquier mezcla, se seleccionan del grupo que consiste en anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)ilsuccínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahydro-, dihydro-, metilhexahidro- y metiltetrahidroftálico.

20

4. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las lactonas, en forma pura o en cualquier mezcla, se seleccionan del grupo que consiste en valerolactonas, caprolactonas y butirolactonas, que pueden estar sustituidas o no sustituidas con restos orgánicos, preferentemente grupos metilo, preferentemente ϵ -caprolactona o δ -valerolactona.

25

5. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, 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 > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30%, de forma particularmente preferida del 4% al 20%.

30

6. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno, determinada mediante el procedimiento especificado en la descripción, es de 200 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5.000 g/mol.

35

7. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que del 0% al 80%, preferentemente del 0% al 30%, de forma particularmente preferida del 0% al 10%, de forma muy particularmente 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 particularmente preferida del 90% al 100%, de forma muy particularmente preferida del 95% al 100% de los dobles enlaces presentes son dobles enlaces 1,4.

40

8. Compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el peso molecular medio del resto B, determinado según el procedimiento especificado en la descripción, es de 100 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 15.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 10.000 g/mol.

45

9. Procedimiento para preparar uno o más polibutadienos 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 hidroxilo (D) para dar al menos un polibutadieno con funcionalidad hidroxilo (E);

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

d) hacer reaccionar el, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un compuesto (I) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter-poliéster (H).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende además la etapa siguiente:

e) aclaramiento del color del, al menos un, polibutadieno modificado con poliéter (G).

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 - 10, 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 particularmente preferida del 0% al 10% son dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 90% al 100% son dobles enlaces 1,4, de forma muy particularmente preferida del 0% al 5% son dobles enlaces 1,2-vinílicos y del 95% al 100% son dobles enlaces 1,4.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno (A), determinado mediante el procedimiento especificado en la descripción, es de 200 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5.000 g/mol.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que se epoxidan > 0% al 70%, preferentemente del 1% al 50%, de forma más preferida del 2% al 40%, de forma aún más preferida del 3% al 30% y de forma particularmente preferida del 4% al 20% de los dobles enlaces del, al menos un, polibutadieno (A).

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 13, 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.

15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por que el, al menos un, compuesto con funcionalidad hidroxilo (D) se selecciona del grupo de los alcoholes monofuncionales con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente del grupo de los alcoholes monofuncionales con 2 a 4 átomos de carbono, de forma particularmente preferida del grupo que consiste en etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol.

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado por que, en la etapa b), el número total de grupos hidroxilo de todos los compuestos con funcionalidad hidroxilo (D) con respecto al número total de grupos epóxido de todos los polibutadienos con funcionalidad epoxi (C) es > 1:1 a 50:1, preferentemente de 2:1 a 35:1, de forma más preferida de 3:1 a 30:1, de forma particularmente preferida de 3:1 a 25:1.

17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 16, caracterizado por que en la etapa b) se utiliza como catalizador un ácido, preferentemente ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y/o ácido trifluoroacético, de forma particularmente preferida ácido trifluorometanosulfónico.

18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 17, caracterizado por que el, al menos un, compuesto con funcionalidad epoxi que se utiliza en la etapa c) se selecciona

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, seleccionándose de forma particularmente 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

b. del grupo de los compuestos de glicidilo, preferentemente del grupo de los compuestos de glicidilo monofuncionales, de forma particularmente preferida del grupo que consiste en fenil glicidil éter, o-cresil glicidil éter, terc-butil fenilglicidil éter, alil glicidil éter, butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alcohol graso C_{12}/C_{14} glicidil éter y alcohol graso C_{13}/C_{15} glicidil éter.

19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 18, caracterizado por que en la etapa c) se utiliza un catalizador de alcoxilación, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos, alcóxidos alcalinos, aminas, guanidinas, amidinas, fosfinas, $SnCl_4$, $SnCl_2$, SnF_2 , BF_3 , complejos de BF_3 y catalizadores de

cianuro bimetálico (DMC), seleccionándose de forma particularmente preferida del grupo que consiste en catalizadores de cianuro bimetálico de Zn/Co, aminas, guanidinas, amidinas, hidróxidos alcalinos y alcóxidos alcalinos.

5 20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 19, caracterizado por que el, al menos un, compuesto (I) que se utiliza en la etapa d) se selecciona del grupo que consiste en anhídridos cíclicos, lactonas, dilactidas o carbonatos cíclicos como monómeros o comonómeros.

10 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 20, caracterizado por que en la etapa d) se utiliza un catalizador iniciador, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en butóxido de circonio, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo o 2-etilhexilóxido de titanio (IV), acetato de zinc, acetato de potasio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de calcio, acetato de bario, acetato de magnesio, acetato de cobre o acetato de cobalto, carboxilato de zinc/bismuto, ácido toluenosulfónico o ácido trifluoroacético, de forma particularmente preferida butóxido de circonio y butóxido de titanio.

15 22. Composición que comprende un compuesto según una de las reivindicaciones 1 - 8.

23. Uso de la composición según la reivindicación 22 para la producción de materiales de revestimiento, pinturas y barnices, como tintas de impresión o tintas de inyección o también sellantes y masas adhesivas.

20 24. Uso del compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8 como promotor de la adhesión, antiespumante, aditivo dispersante, humectante o aditivo deslizante.