

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 965**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C09D 115/00 (2006.01)

C09J 115/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2002 E 02102611 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1314744**

54 Título: **Polibutadienos con terminación de grupos amino**

30 Prioridad:

21.11.2001 US 331932 P

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

15.01.2014

73 Titular/es:

**CRAY VALLEY USA, LLC (100.0%)
468 Thomas Jones Way, Suite 100
Exton, PA 19341, US**

72 Inventor/es:

**CHAO, HERBERT SHIN-I;
DREXLER, ALAIN R.;
SCHMIDHAUSER, JOHN C. y
TIAN, NAN**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 437 965 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polibutadienos con terminación de grupos amino.

La presente invención versa acerca de la preparación y el uso de polibutadienos con terminación de grupos amino.

5 El polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo (HTPB) y el HTPB hidrogenado se han usado comercialmente en aplicaciones que demandan flexibilidad a baja temperatura, resistencia al agua, estabilidad hidrolítica, ante ácidos o bases y/o constante dieléctrica baja, por ejemplo en adhesivos, sellantes, revestimientos y aislamiento de encapsulado eléctrico. Sin embargo, una deficiencia en el uso de HTPB y HTPB hidrogenado es causada a menudo por la nucleofilicidad más bien débil del grupo hidroxilo al final de la cadena, lo que impide su incorporación en formulaciones en las condiciones de proceso comúnmente usadas. Por ejemplo, los grupos hidroxilo normalmente no son suficientemente reactivos con resinas epoxídicas de bisfenol A (BPA) como para ser útiles como reticulantes o flexibilizadores. Además, cuando se preparan compuestos de encapsulado eléctrico, la velocidad de reacción entre el polibutadieno modificado con anhídrido maleico (MA) y el grupo hidroxilo del HTPB es demasiado lenta a temperatura ambiente. Además, la reacción de curado entre el grupo hidroxilo del HTPB y grupos isocianato en ciertas aplicaciones de poliuretano se dificulta o se vuelve incompleta por la presencia de otros aditivos que contienen hidroxilo que reaccionan a una velocidad comparable o mayor.

Dado que los grupos amino tienen mayor reactividad nucleofílica, habrían resultado preferibles los polímeros de polibutadieno con terminación de grupos amino (ATPB) correspondientes a los polímeros de HTPB, salvo por la dificultad y el coste de los procedimientos de preparación de ATPB de la técnica anterior.

20 Los procedimientos anteriores de preparación de polímeros de polibutadieno con terminación de grupos amino (ATPB) hidrogenado han incluido la síntesis a partir de iniciadores funcionalizados y de monómero de butadieno o convirtiendo polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo (HTPB) en ATPB mediante rutas de síntesis en múltiples etapas.

25 Lintzell, y otros, Synthesis and characterization of α , ω - and α -functionalized hydrogenated polybutadienes: telechelic and semi-telechelic amine and phosphite terminated polymers, Polymer, Vol. 38, n° 11, 2835 (1997) dieron a conocer la tosilación de HTPB primarios seguida por la reacción con anilina o n-propilamina o 3-(dimetilamino)-propilamina. Se hizo reaccionar a los HTPB con terminación tosilada con azida de sodio en disolvente y luego fueron hidrogenados para formar el polímero alfa, omega-diamino (ATPB).

30 Asimismo, Hinney y otros, patente estadounidense 4.658.062, transferida a Atlantic Richfield Company, dieron a conocer la conversión de un polímero líquido de HTPB primario, como el de la marca Poly bd R45-HT, para producir ATPB a partir de polibutadieno con terminación alcano o arenosulfonato. Procedimientos tales como el de Lintzell, y otros, y el de Hinney, y otros, son interesantes desde un punto de vista académico, pero son demasiado caros y engorrosos para su uso comercial.

35 Yeakey, y otros, patente estadounidense 4.994.621, transferida a Texaco Chemical Company, dieron a conocer la reacción de polímero líquido de HTPB, como el de la marca Poly bd R45-HT, en el que los grupos hidroxilo son primarios, con varias unidades alcoxi por grupo hidroxilo, para producir un polímero con terminación de grupos hidroxilo secundarios que contiene enlaces de éter. Los polímeros resultantes fueron aminados haciendo reaccionar amonio con grupos hidroxilo en condiciones reductoras proporcionadas por hidrógeno a presión para producir un polímero que tenía esencialmente terminación de grupos amino primarios. Se usó el ATPB resultante de Yeakey, y otros, en la preparación de espuma de poliurea o elastómero de poliurea y para preparar formulaciones más hidrófobas de resinas epoxídicas curadas de las que podían prepararse con las poliaminas anteriores.

40 El documento US 5362913 describe la síntesis de polibutadienos con terminación de grupos amino. Los polímeros de polibutadieno están terminados por un grupo éter final $\text{OCH}_2\text{CHRNH}_2$ y son sintetizados haciendo reaccionar un polibutadieno diol con un óxido de alquileo.

45 El documento JP 9143224 describe la síntesis de polibutadienos hidrogenados con terminación de grupos amino. Los polímeros de polibutadieno están terminados por un grupo final $-\text{CHRNH}_2$ directamente enlazado a la cadena principal de polibutadieno y son sintetizados haciendo reaccionar un anión de polibutadieno con un RCN nitrilo. El grupo final resultante imina es hidrogenado ulteriormente para proporcionar un grupo final amina.

50 Sin embargo, tales ATPB de la técnica anterior adolecían de una o más desventajas. Por ejemplo, tales ATPB anteriores, que contenían grupos éter, no eran resistentes a la intemperie y en muchos casos las poliureas, los epóxidos y otras resinas preparados a partir de los mismos tampoco eran resistentes a la intemperie.

Es un objeto de la presente invención proporcionar ATPB que permitan una mayor resistencia a la intemperie cuando se los haga reaccionar con poliisocianatos, epóxidos, polímeros con funcionalidad anhídrida, compuestos fenólicos o derivados multifuncionales del ácido o el éster carboxílicos.

Es otro objeto de la invención proporcionar ATPB que puedan ser usados como flexibilizadores, endurecedores o reticulantes para producir resinas curadas con propiedades físicas mejoradas con respecto a las de ATPB anteriores.

5 Estos objetos, y otros que se harán evidentes a partir de la siguiente divulgación, son logrados por la presente invención, que comprende, en un aspecto, polímeros novedosos de polibutadieno con terminación de grupos amino carentes de grupos éter y que tienen uno o dos grupos terminales $-\text{CH}_2\text{CHRNH}_2$, siendo R alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, y composiciones que los contienen.

10 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento novedoso de preparación de dicho polibutadieno con terminación de grupos amino que comprende la aminación de un polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter.

En otro aspecto, la invención comprende los polímeros novedosos de polibutadieno con terminación de grupos amino preparados por el procedimiento novedoso.

En otro aspecto, la invención comprende el polibutadieno con terminación de grupos amino que tiene dos grupos terminales de fórmula $\text{H}_2\text{NRCHCH}_2\text{-(polibutadieno)-CH}_2\text{CHRNH}_2$, siendo R alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

15 Si se desea, dichos polímeros de polibutadieno con terminación de grupos amino, que, más específicamente, tienen dos grupos terminales amino, pueden ser hidrogenados o parcialmente hidrogenados, ya sea antes o después de la aminación.

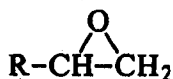
20 Un aspecto adicional es un procedimiento de impartición de propiedades físicas mejoradas a epóxidos, a polímeros funcionalizados con anhídridos, compuestos fenólicos, derivados multifuncionales del ácido o el éster carboxílicos, para flexibilizar, reticular y/o endurecer los polímeros resultantes curando los epóxidos; los polímeros funcionalizados con anhídridos, los compuestos fenólicos o los derivados multifuncionales del ácido o el éster carboxílicos con los ATPB y/o los ATPB hidrogenados novedosos de la invención.

25 Las composiciones poliméricas y los polímeros resultantes, es decir, poliureas, poliámidas, ácidos poliámicos, poliimidas, poliuretanos y productos de reacción con epóxidos, compuestos fenólicos y anhídridos también son un aspecto de la invención. Tales productos poliméricos curados se caracterizan por una flexibilidad y una dureza excepcionales. Además, los polímeros producidos con los polímeros novedosos de polibutadieno con terminación de grupos amino que tienen dos grupos terminales amino poseen excelente resistencia al agua y propiedades superiores de baja dielectricidad.

30 Los polímeros novedosos de polibutadieno con terminación de grupos amino carecen de grupos éter y tienen uno o dos grupos terminales $-\text{CH}_2\text{CHRNH}_2$, siendo R alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, particularmente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_9$. El alquilo R preferente es metilo (C_1). Opcionalmente, pueden estar parcial o completamente (plenamente) hidrogenados. Más específicamente, los polímeros de polibutadieno con terminación de grupos amino tienen dos grupos terminales $\text{CH}_2\text{CHRNH}_2$ y tienen la fórmula $\text{H}_2\text{NRCHCH}_2\text{-(polibutadieno)-CH}_2\text{CHRNH}_2$, siendo R según se ha divulgado en lo que antecede.

35 Aunque son posibles diversos procedimientos de preparación, los polibutadienos con terminación de grupos amino de la invención se preparan preferentemente mediante un procedimiento que comprende la aminación de polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter.

40 Según este procedimiento, el polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter se prepara polimerizando butadieno en condiciones de polimerización aniónica y luego dar terminación al anión de polibutadieno —monoanión para el polibutadieno monofuncional y dianión para el difuncional— haciéndolo reaccionar con un óxido de alquileno de fórmula



45 en la que R es un grupo alquilo C_1 a C_{20} , en el medio de polimerización aniónica. Los óxidos de alquileno de tal fórmula dan como resultado una terminación hidroxilo secundario en ambos extremos del polibutadieno. El óxido de alquileno preferente es el óxido de propileno (siendo metilo el alquilo R). Los procedimientos adecuados para la preparación de los HTPB carentes de grupos éter y dos grupos terminales OH comprenden hacer reaccionar el óxido de alquileno de la fórmula anterior, preferentemente óxido de propileno, con un dianión de polibutadieno preparado polimerizando butadieno en condiciones de polimerización aniónica y luego apagando los alcóxidos resultantes con compuestos próticos, como el agua o un ácido, por ejemplo ácido acético o fosfórico. Preferentemente, como iniciador se disuelve metal de litio en disolvente, por ejemplo en naftaleno, y luego se añade el butadieno como líquido, seguido finalmente por la introducción del óxido de alquileno. Una vez que la reacción con el óxido de alquileno se completa, se añade agua, lo que resulta en el HTPB carente de grupos éter.

La aminación de los HTPB carentes de grupos éter puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento convencional. El procedimiento preferente es hacer reaccionar los HTPB con amonio en presencia de hidrógeno, bajo presión. Se prefiere un exceso estequiométrico de amonio con respecto a grupos hidroxilo. El catalizador preferente para la aminación es de cobalto y/o níquel con cobre y un tercer óxido metálico, tal como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 o ZnO . Un ejemplo más específico de tal catalizador es níquel-óxido de cromo Cr_2O_3 -cobre. Una presión preferente del hidrógeno está por encima de 2 MPa, preferentemente 2,8 MPa.

Los ATPB saturados, es decir, hidrogenados, o parcialmente saturados de la invención pueden prepararse mediante procedimientos de hidrogenación conocidos. La hidrogenación parcial o completa de la cadena principal de butadieno puede llevarse a cabo ya sea antes de la etapa de aminación del HTPB o después de la etapa de aminación.

Pueden obtenerse varios tipos de polímeros a partir de composiciones reactivas que contengan al menos un polibutadieno con terminación de grupos amino (ATPB) de la presente invención. Tales polímeros o materiales poliméricos o resinas comprenden, entre otros, poliureas, resinas epoxídicas, poliamidas, ácidos poliámicos, poliimidas y copolímeros de poliimida, resinas fenólicas.

Los ATPB de la invención pueden hacerse reaccionar con fosgeno, diisocianatos o poliisocianatos, o urea, para formar poliureas. Los ATPB difuncionales pueden usarse, en general, como extensores de cadena en la polimerización por reacciones de policondensación y, más en particular, como extensores de cadena durante la preparación de poliuretanos dispersables en agua. Entre otros usos, los ATPB monofuncionales pueden usarse como agentes de bloqueo de cadena o como agentes de injerto para modificar oligómeros o polímeros que porten grupos finales o laterales, como carboxi, anhídridos o isocianatos, que pueden reaccionar con grupos amino de los ATPB de la invención. Usando estos ATPB pueden obtenerse estructuras poliméricas controladas específicas de tipo bloque, injertado o estrella.

El ATPB reacciona con epóxidos, como las resinas epoxídicas de bisfenol A o diepóxidos cicloalifáticos, formando enlaces covalentes con la matriz epoxídica. En tales sistemas, el ATPB no solo sirve de catalizador, sino también de flexibilizador de cadena en los materiales epoxídicos reticulados para artículos epoxídicos curados. También pueden obtenerse resinas epoxídicas modificadas (prepolímeros) condensando resinas epoxídicas con estos ATPB en proporciones específicas.

Los ATPB reaccionan con ácidos o derivados dicarboxílicos, como ésteres y cloruros ácidos, formando poliamidas que reducen la cristalinidad y la capacidad de absorción de agua de los nailones y mejoran la resistencia de los nailones a los impactos. Los copolímeros de poliimida pueden prepararse haciendo reaccionar el ATPB con nailon o poliésteres.

El ATPB reacciona con dianhídridos para formar ácidos poliámicos o poliimidas después de la deshidratación. También pueden reaccionar con otra poliimida para formar un nuevo copolímero de poliimida. Los ATPB mejoran la velocidad de reacción de preparación de compuestos de encapsulado eléctrico con polibutadieno modificado con MA y la resistencia a los impactos de poliimidas de alta temperatura.

El ATPB puede condensarse con compuestos fenólicos mediante una reacción de tipo Mannich para que sirva de flexibilizar y mejorar las propiedades eléctricas de las resinas fenólicas resultantes.

El ATPB puede usarse como la única diamina o en combinación con otras di o poliaminas en las reacciones y las condensaciones anteriormente mencionadas.

Las aplicaciones de los materiales derivados del ATPB incluyen, sin limitación, membranas o revestimientos hidrófugos en la industria de la construcción, adhesivos y sellantes para viviendas, pavimentación de carreteras, puentes, aplicaciones electrónicas, automovilísticas, marinas y aeronáuticas, encapsulado eléctrico y aglomerantes líquidos en sistemas de frenado.

Puede usarse ATPB hidrogenado o parcialmente hidrogenado en las mismas reacciones en las que se usa ATPB. En general, el ATPB hidrogenado debería proporcionar mejor estabilidad termo-oxidativa y UV a los materiales derivados del mismo. Aplicaciones basadas en ATPB hidrogenado comprenden, sin limitación, capas transparentes/dé base, recubrimientos de azoteas y aislamiento de cables, además de los usos descritos para el ATPB.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran algunas realizaciones de la invención

Ejemplo 1: Preparación de polibutadienos con terminación de grupos hidroxilo carentes de grupos éter

En un matraz de 1000 mL de tres cuellos se colocaron 1,04 g (0,15 moles) de metal de litio y 20,2 g (0,16 moles) de naftaleno. El matraz estaba equipado con un embudo de adición dotado de un manguito de refrigeración de hielo seco-acetona, un agitador magnético recubierto de teflón y un tubo de entrada de gas. Se añadió al matraz MTBE (t-

butil metil éter, 900 mL) seco. Se agitó la mezcla durante 4 horas a temperatura ambiente. Dentro de este periodo el litio desapareció por completo. La solución fue enfriada hasta -77°C , y se introdujeron 130 g (2,41 mole) de butadieno en la mezcla a través del tubo de entrada de gas en el transcurso de 1,5 horas a la misma temperatura. Después de la adición de butadieno, se añadieron rápidamente en la mezcla 15 ml of óxido de propileno almacenados en el embudo de adición. Toda la solución se gelificó y se decoloró rápidamente. Se dejó reposar al matraz en un baño de refrigeración a una temperatura por debajo de -30°C durante la noche, y luego fue llevado gradualmente hasta la temperatura ambiente en 10 horas. Todos los procedimientos descritos en lo que antecede se llevaron a cabo en argón, y los reactantes y la mezcla de reacción se mantuvieron libres de contacto con el aire de principio a fin. Se trató la masa con 0,4 de antioxidante BHT (2, 6-di-terc-butil-4-metilfenol) y 25 mL de agua. La adición de agua produjo una solución no viscosa. Tras su vertido en 2000 mL de agua, la capa orgánica separada fue tratada ulteriormente con seis porciones sucesivas de 1500 mL de agua caliente, dejándose al menos 1 hora para cada lavado junto con agitación eficiente. Se separó y calentó el glicol en un separador para eliminar disolventes y otros compuestos volátiles. El producto era un polímero líquido viscoso de polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo carente de grupos éter que pesaba 120 g.

5
10
15 Ejemplo 2: Preparación de polibutadienos con terminación de grupos amino a partir de polibutadienos con terminación de grupos hidroxilo carentes de grupos éter

Este ejemplo ilustra la preparación de los ATPB mediante aminación reductora de los HTPB preparados en el Ejemplo 1.

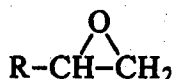
20 Se hicieron reaccionar los HTPB preparados en el Ejemplo 1 directamente con amonio en presencia de hidrógeno en un autoclave de un litro cargado con 513 g del polímero líquido de polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo preparado en el Ejemplo 1, 50 g de amonio y 80 g de un catalizador de níquel-óxido de cromo-cobre, presurizado a 2,8 MPa con hidrógeno, luego calentado hasta 222°C y mantenido durante una hora.

25 El mecanismo teórico de la reacción directa es deshidrogenar los grupos terminales hidroxilo convirtiéndolos en cetona, hacer reaccionar la cetona con amonio para formar una imina, y luego hidrogenar la imina para formar la amina. El sistema catalizador preferente de este ejemplo, es decir, níquel-óxido de cromo-cobre dio como resultado conversiones y selectividades elevadas. Las reacciones secundarias principales que deben minimizarse incluyen la hidrogenólisis, la desproporción de las aminas y las reacciones de los productos intermedios con otras aminas, que podrían dar como resultado dimerizaciones que llevasen a la formación de aminas secundarias. Estos productos de aminas secundarias se reducen manteniendo un exceso de amonio durante la reacción.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de polibutadieno con terminación de grupos amino carente de grupos éter y que tiene uno o dos grupos terminales $-\text{CH}_2\text{CHR}\text{NH}_2$, siendo R alquilo C_1 - C_{20} , que comprende la aminación de un polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter y se prepara polimerizando butadieno en condiciones de polimerización aniónica y luego haciendo reaccionar, en un medio de polimerización aniónica, un óxido de alquileo de fórmula



en la que R es un grupo alquilo C_1 a C_{20} .

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que R es metilo.
- 10 3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2 en el que dicho polibutadieno con terminación de grupos amino tiene dos grupos terminales y de fórmula $\text{H}_2\text{NRCHCH}_2$ -(polibutadieno)- $\text{CH}_2\text{CHR}\text{NH}_2$.
4. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno.
5. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter se prepara haciendo reaccionar óxido de propileno con un dianión de polibutadieno preparado polimerizando butadieno en condiciones de polimerización aniónica.
- 15 6. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el medio de polimerización aniónica comprende metal de litio.
7. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende la aminación mediante reacción directa con amonio de polibutadieno con terminación de grupos hidroxilo secundarios carente de grupos éter en presencia de hidrógeno.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que se proporciona un exceso estequiométrico de amonio con respecto a grupos hidroxilo.
9. El procedimiento de las reivindicaciones 7 u 8 en el que se emplea un catalizador de cobalto y/o níquel con cobre y un tercer óxido metálico, tal como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 o ZnO .
- 25 10. El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9 que, además, incluye la hidrogenación o la hidrogenación parcial del polibutadieno ya sea antes de la aminación o después de la aminación.
11. Un polibutadieno con terminación de grupos amino que tiene dos grupos amino terminales preparados por el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polibutadieno con terminación de grupos amino está hidrogenado opcionalmente.
- 30 12. El polibutadieno con terminación de grupos amino de la reivindicación 11 en el que el polímero de polibutadieno tiene la fórmula $\text{H}_2\text{NRCHCH}_2$ -(polibutadieno)- $\text{CH}_2\text{CHR}\text{NH}_2$.
13. El polibutadieno con terminación de grupos amino de las reivindicaciones 11 o 12 en el que el polibutadieno está completa o parcialmente hidrogenado.
- 35 14. El uso del polibutadieno con terminación de grupos amino de las reivindicaciones 11 a 13 para preparar polímeros seleccionados de poliureas, resinas epoxídicas, poliamidas, ácidos poliámicos, poliimidas y copolímeros de poliimida, resinas fenólicas.
15. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son poliureas preparadas haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con fosgeno, diisocianatos o poliisocianatos, o urea.
- 40 16. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son poliamidas preparadas haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con un ácido dicarboxílico o un éster de ácido dicarboxílico o una poliamida o un poliéster.
17. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son ácidos poliámicos o poliimidas preparados haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con un dianhídrido y deshidratando el compuesto resultante.
- 45 18. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son copolímeros de poliimida preparados haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con otra poliimida.

19. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son resinas fenólicas preparadas haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con un compuesto fenólico mediante una reacción de Mannich.
- 5 20. El uso según la reivindicación 14 en el que los polímeros son resinas epoxídicas o artículos de epoxi curado preparados haciendo reaccionar dicho polibutadieno con terminación de grupos amino con resinas epoxídicas.
21. Membranas, revestimientos, adhesivos, sellantes hidrófugos, compuestos de encapsulado eléctrico y aglomerantes líquidos para su uso en sistemas de frenado, preparados polimerizando una composición que comprende el polibutadieno con terminación de grupos amino preparado por el procedimiento definido en la reivindicación 1.
- 10 22. El uso de polibutadienos con terminación de grupos amino definidos en la reivindicación 12 como flexibilizadores, endurecedores o reticulantes para producir resinas curadas, o como extensores de cadena en dispersiones acuosas de poliuretano.