

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 444**

51 Int. Cl.:

C08C 19/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2012 E 12174420 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2679605**

54 Título: **Polibutadieno con grupos epoxi**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BERLINEANU, ANDREAS y
HABERKORN, NIKO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

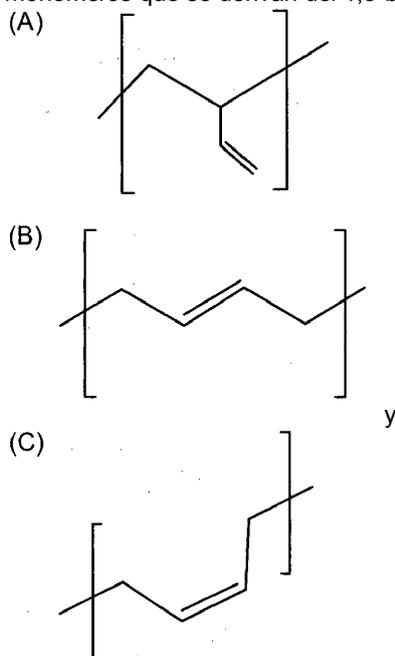
ES 2 557 444 T3

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

Polibutadieno con grupos epoxi

- 5 El invento se refiere a un polibutadieno con grupos epoxi, comprendiendo el polibutadieno las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno



- 15 siendo de 10 a 60 por ciento en moles la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, siendo de 40 a 90 por ciento en moles la suma de las proporciones de B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, a un procedimiento para la preparación de un polibutadieno conforme al invento, así como a una composición que comprende el polibutadieno con grupos epoxi.

- 20 Los polibutadienos constituyen una clase de compuestos orgánicos que son muy relevantes para la industria, los cuales se preparan mediante una polimerización del 1,3-butadieno que es obtenible en grandes cantidades a partir del craqueo del petróleo. Ellos son unas interesantes e importantes sustancias de partida para unas síntesis químicas tanto a la escala de laboratorio como a la gran escala técnica.

- 25 La polimerización del 1,3-butadieno para dar un polibutadieno se puede realizar fácilmente por medio de unos procedimientos que se han descrito dentro del estado de la técnica, los cuales comprenden una polimerización aniónica. Sin embargo, los polibutadienos resultantes no pueden ser utilizados directamente para muchos usos, sino que tienen que ser sometidos primeramente a una modificación.

- 30 Como una tal modificación se ofrece en particular la epoxidación mediante unos reactivos tales como la epíclorhidrina. Los grupos de epóxido se pueden usar para otras diversas reacciones, en particular con anhídridos o aminas. El resultante polibutadieno con grupos epoxi se puede hacer reaccionar por lo tanto con unos reactivos tales como unas diaminas mediando formación de un material sintético capaz de resistir.

- 35 La cita bibliográfica de Shell Oil Company, Research Disclosure, tomo 416, 12, 1998, página 1.594, describe la preparación de unos polímeros de butadieno con grupos epoxi. Los poli(dieno-dioles) se obtuvieron a través de una polimerización aniónica. Se menciona la mala compatibilidad de los productos y su baja funcionalidad de 1,1 o respectivamente 1,6 y 2. Para el mejoramiento de la compatibilidad, se describe la conversión química de los éteres glicídicos con la poliamida EPICURE 3140.

- 40 El invento de la patente de la Unión Soviética SU195104 (del Instituto del caucho Lebedev) describe la síntesis de un polímero a base de un material polimerizado de polibutadieno aniónico para dar un "polímero vivo" con átomos de metales de los grupos I-III y su tratamiento con la epíclorhidrina, unos ácidos y unas bases. El "polímero vivo", antes de la conversión química con epíclorhidrina, no es aislado, y es liberado de oligómeros de butadieno. Los productos se hacen reaccionar con el anhídrido de ácido maleico y el anhídrido de ácido ftálico.

- 45 En la cita de C.M. Roland, "Plateau modulus of epoxidized polybutadiene" [= Módulo de meseta de un polibutadieno epoxidado], Macromolecules, tomo 26, n° 24, 1993, páginas 6474-6476, se describe la epoxidación de un polibutadieno, cuya microestructura se compone de un 49 % de los enlaces dobles en posición trans-1,4, de un 41 %

de los enlaces dobles en posición cis-1,4 y de un 10 % de los enlaces dobles en posición 1,2.

El documento de patente europea EP 1323739 describe un procedimiento esencialmente exento de disolventes para la preparación de unos polialquilenos epoxidados y la utilización de unos ácidos fosfónicos y de sus derivados como un catalizador.

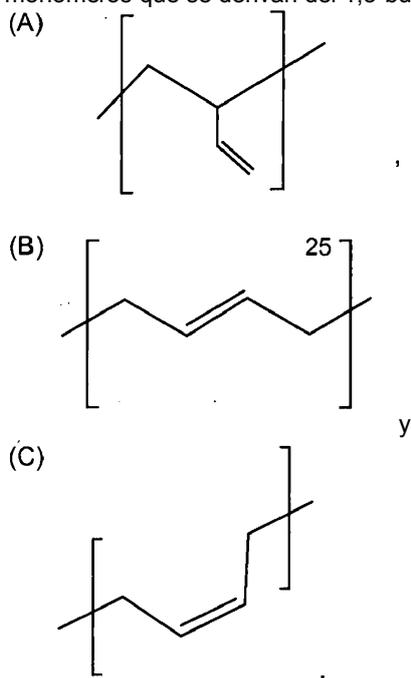
Los procedimientos que se han descrito dentro del estado de la técnica para la preparación de un polibutadieno con grupos epoxi tienen, sin embargo, la desventaja de que el polibutadieno es difícil de elaborar, de que él tiene unas altas viscosidades y unas altas temperaturas de transición vítrea. Por lo demás, los productos de los procedimientos que se han descrito en el estado de la técnica para la preparación de un polibutadieno con grupos epoxi tienen una mala compatibilidad con otros componentes de agentes de revestimiento, en particular con resinas epoxídicas.

Ante estos antecedentes, la misión que constituye el fundamento del invento consiste en poner a disposición un polibutadieno con grupos epoxi y un procedimiento para su preparación, que tenga unas propiedades más favorables para la elaboración, en particular una viscosidad y/o una temperatura de transición vítrea lo más pequeña(s) que sea(n) posible(s).

Otra misión que constituye el fundamento del invento consiste en poner a disposición un polibutadieno con grupos epoxi, que tenga una compatibilidad lo mejor que sea posible con otros componentes de agentes de revestimiento, en particular con resinas epoxídicas.

Los problemas planteados por éstas y otras misiones son resueltos mediante el objeto de la presente solicitud y en particular también mediante el objeto de las reivindicaciones independientes adjuntas, estableciéndose unas formas de realización a partir de las reivindicaciones subordinadas.

El problema que constituye el fundamento de esta misión se resuelve, en un primer aspecto, mediante un polibutadieno con grupos epoxi de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el polibutadieno las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno



siendo de 10 a 60 por ciento en moles la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

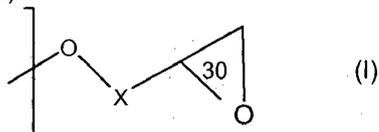
y siendo de 40 a 90 por ciento en moles la suma de las proporciones de B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,.

En una primera forma de realización del primer aspecto, el problema se resuelve mediante un polibutadieno con grupos epoxi, siendo las proporciones de A, B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, en cada caso e independientemente unas de otras, de por lo menos 10 %.

En una segunda forma de realización del primer aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de la primera forma de realización, el problema es resuelto mediante un polibutadieno con grupos epoxi, siendo de

5 15 a 30 la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, siendo de 50 a 70 por ciento en moles la proporción de B en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, y siendo de 15 a 30 por ciento en moles la proporción de C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno.

En una tercera forma de realización del primer aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta segunda, el problema se resuelve mediante un polibutadieno con grupos epoxi, teniendo los grupos epoxi la fórmula (I)



y representando X un grupo alquileo lineal o ramificado, de manera preferida un grupo alquileo lineal de la fórmula $-(CH_2)_x-$, siendo x de 1 hasta 4, de manera todavía más preferida de 1.

15 En una cuarta forma de realización del primer aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta tercera, el problema se resuelve mediante un polibutadieno con grupos epoxi, teniendo el polibutadieno de 1,5 a 3, de manera preferida de 1,75 a 2,5 grupos epoxi.

20 En un segundo aspecto, el problema que constituye el fundamento del invento se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de un polibutadieno con grupos epoxi, que comprende las etapas de

- 25 a) poner a disposición un polibutadieno con grupos hidroxilo, que se ha preparado mediante una polimerización por radicales,
b) hacer reaccionar el polibutadieno con grupos hidroxilo procedente de la etapa a) con un compuesto monoepoxídico en una mezcla de reacción,

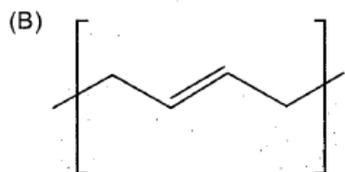
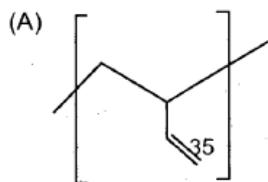
siendo de 10:1 hasta 1:10 la relación molar entre los grupos hidroxilo situados en los extremos y el compuesto monoepoxídico,

30 siendo la temperatura de 0 a 150 °C,

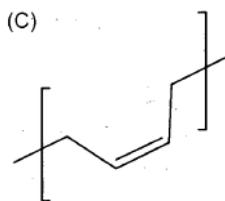
y siendo el período de tiempo de reacción de 0,5 a 24 horas.

- 35 c) añadir un hidróxido de metal alcalino, un hidrógeno-carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino a la mezcla de reacción procedente de la etapa b),

comprendiendo el polibutadieno con grupos hidroxilo situados en los extremos las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno



40 y



siendo de 10 a 60 por ciento en moles la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

5 y siendo de 40 a 90 por ciento en moles la suma de las proporciones de B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

10 siendo de manera preferida las proporciones de A, B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, en cada caso e independientemente unas de otras, de por lo menos 10 %,

15 siendo de manera todavía más preferida de 15 a 30 la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, siendo de 50 a 70 la proporción de B en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, y siendo de 15 a 30 por ciento en moles la proporción de C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno.

20 En una primera forma de realización del segundo aspecto, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que el compuesto monoepoxídico se escoge entre el conjunto que comprende unas epihalohidrinás, de manera preferida la epiclorhidrina, la β -metil-epiclorhidrina o la epibromhidrina, y unos óxidos de alquilenos, de manera preferida el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno o el óxido de 1,2-butileno.

25 En una segunda forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de la primera forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la relación molar entre el compuesto monoepoxídico y los grupos hidroxí situados en los extremos en la mezcla de reacción en la etapa b) es de 0,5 a 2, de manera preferida de 0,9 a 1,2,.

30 En una tercera forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta segunda, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un disolvente, escogiéndose el disolvente de manera preferida entre el conjunto que comprende unos compuestos alifáticos, aromáticos, ésteres y éteres que son líquidos a la temperatura ambiente.

35 En una cuarta forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta tercera, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa b) se lleva a cabo en presencia de por lo menos una sal de un metal o un metaloide, que comprende por lo menos un catión de un metal o un metaloide, que se escoge entre el conjunto que comprende boro, aluminio, zinc y estaño y por lo menos un anión, que se escoge entre el conjunto que comprende F^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , IO_4^- y NO_3^- .

45 En una quinta forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta cuarta, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que en la etapa c) se añaden de 0,7 a 1,4 moles de un hidróxido de metal alcalino, un hidrógeno-carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino por mol de grupos hidroxí situados en los extremos en la etapa a).

50 En una sexta forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata también de una forma de realización de las formas de realización primera hasta quinta, el problema se resuelve mediante un procedimiento, que comprende además una eliminación por destilación de un compuesto monoepoxídico en exceso después de la etapa b) y antes de la etapa c).

55 En una séptima forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata de una forma de realización de las formas de realización tercera hasta sexta, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un disolvente y éste es separado con respecto de la mezcla de reacción antes de, durante o después de la etapa c), de manera preferida después de la etapa c).

En una octava forma de realización del segundo aspecto, en cuyo caso se trata de una forma de realización de las formas de realización tercera hasta séptima, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa

b) transcurre en presencia de un gas inerte.

5 En un tercer aspecto, el problema que constituye el fundamento del invento se resuelve mediante una composición que comprende el polibutadieno con grupos epoxi de acuerdo con el primer aspecto, o con una forma de realización del primer aspecto, o el polibutadieno con grupos epoxi que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto o con una forma de realización del segundo aspecto, así como por lo menos un agente endurecedor, y opcionalmente de manera adicional por lo menos una resina epoxídica.

10 En un cuarto aspecto, el problema que constituye el fundamento del invento se resuelve mediante un agente aglutinante en unas masas adhesivas, de estanqueidad y acústicas para usos en vehículos automóviles, en unas formulaciones de resinas de moldeo por colada para el aislamiento eléctrico, en unas masas de estanqueidad para materiales de construcción, para la impregnación o el pegamiento de tejidos de vidrio y de fibras de carbón, que comprende el polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos de acuerdo con el primer aspecto o con una forma de realización del primer aspecto, o el polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos, que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto o con una forma de realización del segundo aspecto, y por lo menos un agente endurecedor, y opcionalmente de manera adicional por lo menos una resina epoxídica.

20 En un quinto aspecto, el problema que constituye el fundamento del invento se resuelve mediante una utilización del polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos de acuerdo con el primer aspecto o con una forma de realización del primer aspecto, o del polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos, que se ha preparado de acuerdo con el segundo aspecto o con una forma de realización del segundo aspecto, o de la composición de acuerdo con el tercer aspecto como un agente aglutinante en unas masas adhesivas, de estanqueidad y acústicas para usos en vehículos automóviles, en unas formulaciones de resinas de moldeo por colada para el aislamiento eléctrico, en unas masas de estanqueidad para materiales de construcción, para la impregnación o el pegamiento de tejidos de vidrio y de fibras de carbón.

25 En un quinto aspecto, el problema que constituye el fundamento del invento se resuelve mediante un procedimiento que comprende la etapa de endurecer a la composición de acuerdo con el tercer aspecto.

30 El presente invento se basa en el sorprendente reconocimiento de que un polibutadieno con grupos epoxi que se ha preparado partiendo de un polibutadieno que se ha obtenido mediante una polimerización por radicales, tiene una viscosidad y una temperatura de transición vítrea pequeñas. Sin querer estar vinculados a una determinada teoría, los autores del presente invento suponen que la polimerización por radicales, en comparación con una polimerización aniónica de butadieno, conduce a un polibutadieno con un alto contenido de 1,2-vinilo como eslabón monomérico en el polímero, y que este monómero es causante de las propiedades mencionadas.

35 El presente invento se refiere a un polibutadieno con grupos hidroxilo que se ha producido mediante una polimerización por radicales del 1,3-butadieno y a un polibutadieno con grupos epoxi que se ha preparado a partir de éste de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende en cada caso las unidades de monómeros A), B) y C) que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, mostrando un paréntesis angular, en el caso de la representación por fórmulas, que se ha escogido en esta solicitud, de las unidades de monómeros A), B) y C) que se derivan del 1,3-butadieno, las cuales están contenidas en el polibutadieno, que el enlace provisto del respectivo paréntesis angular no termina por ejemplo con un grupo metilo, sino que la correspondiente unidad de monómero está unida a través de este enlace con otra unidad de monómero o con otro grupo funcional, en particular con un grupo hidroxilo o un grupo epoxi. Las unidades de monómeros A), B) y C) pueden estar dispuestas en el polímero en este caso en un orden de sucesión arbitrario. Se prefiere una disposición estadística.

40 En una forma de realización preferida, junto a las unidades de monómeros A), B) y C) que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, pueden estar contenidas también todavía otras unidades de monómeros, en particular aquellas que no se derivan del 1,3-butadieno. En la forma de realización más preferida, la totalidad de las unidades de monómeros A), B) y C) que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, constituye sin embargo una proporción de por lo menos 80, de manera preferida de 90, de manera todavía más preferida de 95 y de la manera más preferida de 100 por ciento en moles en la totalidad de las unidades de monómeros que se han incorporado en el polímero, que comprende las que se derivan del 1,3-butadieno y otras.

45 El polibutadieno con grupos epoxi conforme al invento o que se ha preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, es casi incoloro y tiene una baja viscosidad. La viscosidad se determina de manera preferida a 20 °C con el viscosímetro rotatorio de la entidad Haake.

50 El polibutadieno con grupos epoxi conforme al invento o que se ha preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento tiene, en una forma de realización preferida, una funcionalidad media de 1,5 a 3, de manera preferida de 1,75 a 2,5. Esto significa, en una forma de realización todavía más preferida, que una molécula de polibutadieno tiene, independientemente de su longitud, en promedio de 1,5 a 3, de manera preferida de 1,75 a 2,5 grupos epoxi.

- 5 El procedimiento conforme al invento requiere como etapa a) la puesta a disposición de un polibutadieno con grupos hidroxilo que se ha preparado mediante una polimerización por radicales. Un tal polibutadieno con grupos hidroxilo se puede preparar, por ejemplo, mediante una polimerización del 1,3-butadieno en presencia de peróxido de hidrógeno, agua y un disolvente orgánico, tal como se ha descrito en el documento EP12169794.0. En una forma de realización preferida, por el concepto de "polibutadieno", tal como se utiliza en el presente contexto, se entiende uno que se ha obtenido por polimerización de unas unidades de monómeros que tienen en cada caso por lo menos dos enlaces dobles conjugados, tratándose, en el orden de sucesión de una preferencia creciente, en el caso de por lo menos 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,9 % de las unidades de monómeros, del 1,3-butadieno.
- 10 En la etapa b) del procedimiento conforme al invento, el polibutadieno con grupos hidroxilo se hace reaccionar con un compuesto monoepoxídico en presencia de un gas inerte. Como un compuesto monoepoxídico se adecua de modo especial una epihalohidrina, que se escoge de manera preferida entre el conjunto que comprende la epiclorhidrina, la beta-metil-epiclorhidrina o la epibromhidrina, así como un óxido de alqueno, que se escoge de manera preferida entre el conjunto que comprende el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno y el óxido de 1,2-butileno. De manera preferida, la epiclorhidrina se emplea en una cantidad de 0,5 a 2 moles de epiclorhidrina por equivalente de grupos hidroxilo unidos a un polibutadieno. De manera especialmente preferida, se emplean de 0,9 a 1,2 moles de epiclorhidrina por equivalente de grupos hidroxilo unidos a un polibutadieno.
- 15 En una forma de realización preferida, la etapa b) transcurre en el seno de un disolvente. En una forma de realización preferida, en el caso del disolvente se trata de un compuesto alifático que es líquido a la temperatura ambiente, por ejemplo hexano, heptano, octano, ciclohexano, de un compuesto aromático que es líquido a la temperatura ambiente (25 °C), por ejemplo benceno y tolueno, de un éster que es líquido a la temperatura ambiente, por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, o de un éter que es líquido a la temperatura ambiente, por ejemplo, los éteres dietílico y diisopropílico, dioxano y tetrahydrofurano. El tipo y la cantidad del disolvente dependen del polibutadieno con grupos hidroxilo que se ha empleado y de la cantidad del compuesto monoepoxídico. Unas mezclas de disolventes a base de los mencionados disolventes son posibles en unas relaciones cuantitativas arbitrarias. La proporción de la suma del polibutadieno con grupos hidroxilo y del compuesto monoepoxídico en la mezcla de reacción puede estar situada en cada caso entre 5 y 80 por ciento.
- 20 La reacción se lleva a cabo en presencia de un gas inerte a una presión reducida o elevada. En una forma de realización preferida, el concepto de "gas inerte", tal como se utiliza en el presente contexto, significa un gas o una mezcla gaseosa, que en su totalidad es poco reactivo/a. De manera preferida, en el caso del gas inerte se trata de nitrógeno, gases nobles o unas mezclas de éstos.
- 25 De manera preferida, la etapa b) dura de 0,5 a 24 horas.
- 30 La temperatura en la etapa b) es de 0 a 150, de manera preferida de 0 a 70 °C.
- 35 Al comenzar la reacción en la etapa b), se pueden disponer previamente tanto el polibutadieno con grupos hidroxilo como también el compuesto monoepoxídico. Alternativamente, se pueden disponer previamente también los dos compuestos en común. Después de esto, la mezcla de reacción se lleva a la temperatura de reacción mediante un calentamiento.
- 40 La etapa b) transcurre de manera preferida en presencia de una sal de un metal o un metaloide como catalizador. En este caso, se trata de por lo menos un metal de los grupos principales o secundarios del sistema periódico de los elementos químicos, de manera preferida éstos se escogen entre el conjunto que comprende boro, aluminio, zinc y estaño, y de por lo menos un anión del conjunto que comprende F⁻, Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻ y NO₃⁻. La cantidad empleada del catalizador está situada de manera preferida entre 0,001 y 0,5 moles de la sal metálica por equivalente de grupos hidroxilo unidos a un polibutadieno. Los componentes de la reacción y el catalizador se pueden disponer previamente y luego llevar a reaccionar. De manera preferida, el catalizador del tipo de una sal metálica se dispone previamente junto con el polibutadieno con grupos hidroxilo, y después de esto se añade el compuesto monoepoxídico, de manera preferida una epihalohidrina.
- 45 Preferiblemente, el compuesto monoepoxídico en exceso se elimina por destilación después de la etapa b), añadiéndose el disolvente de manera preferida tan sólo después de esta eliminación del compuesto monoepoxídico en exceso.
- 50 En la etapa c) se efectúa una deshidrohalogenación mediante la adición, a la mezcla de reacción procedente de la etapa b), de por lo menos un hidróxido de metal alcalino como una base para la formación del halogenuro de metal alcalino. En una forma de realización preferida, la cantidad del hidróxido de metal alcalino que se ha añadido se sitúa entre 0,7 y 1,4 moles por equivalente de grupos hidroxilo unidos a un polibutadieno. La temperatura en la etapa c) debería estar situada entre 0 y 80 °C.
- 55 El polibutadieno con grupos epoxi conforme al invento se puede utilizar conforme al invento en una composición, que comprende el polibutadieno con grupos epoxi así como por lo menos un agente endurecedor, y opcionalmente, de manera adicional, por lo menos una resina epoxídica.
- 60
- 65

En una forma de realización preferida, por el concepto de "resina epoxídica", tal como se utiliza en el presente contexto, se entiende un prepolímero, que por cada molécula tiene dos o más grupos epoxi. La reacción de estas resinas con una serie de agentes reticulantes, también designados como agentes endurecedores, conduce a unos polímeros reticulados. Estos polímeros pueden ser termoestables y pueden encontrar utilización en los sectores de por ejemplo la ingeniería civil (construcción), en particular en suelos industriales, hermetizaciones y productos para el saneamiento del hormigón, materiales compuestos (materiales compuestos con fibras), masas de moldeo por colada, barnices y pegamentos. Una recopilación acerca de las resinas y de los agentes endurecedores, así como de su utilización en el sector de la ingeniería civil, inclusive sus propiedades, se encuentra en la obra de H. Schuhmann, "Handbuch Betonschutz durch Beschichtungen" [Manual de la protección del hormigón mediante revestimientos], Expert Verlag 1992, páginas 396 - 428. El empleo de las resinas y de los agentes endurecedores para el sector de los materiales compuestos se describe en la cita de P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design" [Materiales compuestos reforzados con fibras, materiales, fabricación y diseño], CRC Press, páginas 60 - 76. Como una resina epoxídica entran en cuestión conforme al invento todas las resinas epoxídicas que pueden ser endurecidas con aminas. Entre las resinas epoxídicas se cuentan p.ej. unos poliepóxidos que están constituidos sobre la base de di(éteres glicidílicos) del bisfenol A, di(éteres glicidílicos) del bisfenol F, o de unos tipos cicloalifáticos tales como p.ej. el 3,4-epoxiciclohexil-epoxietano o el 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo. De manera preferida, en la composición conforme al invento se emplea por lo menos una resina epoxídica, que se escoge entre el conjunto que comprende unas resinas epoxídicas constituidas sobre la base de di(éteres glicidílicos) del bisfenol A, unas resinas epoxídicas constituidas sobre la base de di(éteres glicidílicos) del bisfenol F y de unos tipos cicloalifáticos tales como p.ej. el 3,4-epoxi-ciclohexil-epoxietano o el 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, siendo especialmente preferidas unas resinas epoxídicas basadas en el bisfenol A y unas resinas epoxídicas basadas en el bisfenol F. Tales compuestos son obtenibles comercialmente.

Como agentes endurecedores entran en cuestión todos los agentes endurecedores que se han descrito dentro del estado de la técnica para unas composiciones endurecibles que comprenden por lo menos un compuesto epoxídico, en particular unos agentes endurecedores que contienen unas aminas, p.ej. la dietilen-triamina, la trietilen-tetraamina, la metilen-dianilina, el bis(aminociclohexil)metano, el 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano, la tricloclododecano-diamina, la norbornano-diamina, la N-amino-etil-piperazina, la isoforona-diamina, la m-fenilen-bis(metil-amina), el 1,3- y/o el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, la trimetil-hexametilen-diamina, unas poli(oxialquilen-aminas), unas poli(amino-amidas), y los productos de reacción de unas aminas con el acrilonitrilo y unas bases de Mannich, por lo demás una poliamina escogida entre el conjunto que comprende la isoforona-diamina, la dietilen-triamina, la trimetil-hexametilen-diamina, la m-fenilen-bis(metil-amina), el 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, el metilen-bis(4-amino-ciclohexano), el 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano, la N-aminoetil-piperazina, unas poli(oxialquilen-aminas), unas poli(amino-amidas), los productos de reacción de unas aminas con el acrilonitrilo y unas bases de Mannich.

Junto al polibutadieno con grupos epoxi, al agente endurecedor, y opcionalmente a la resina epoxídica, la composición conforme al invento puede comprender otros compuestos, en particular un disolvente, p.ej. el xileno o el iso-propanol, por lo menos un agente acelerador de la reacción, de manera preferida escogido entre el conjunto que comprende ácidos orgánicos o aminas terciarias, p.ej. el ácido salicílico, la aminoetil-piperazina, el tris-(N,N-dimetil-aminometil)-fenol, además unos pigmentos, materiales de carga y/o aditivos, un diluyente reactivo, que de manera preferida se escoge entre el conjunto que comprende unos compuestos epoxídicos mono-, bi- o polifuncionales, que son líquidos a la temperatura ambiente, p.ej. el éter glicidílico de fenilo, los di(éteres glicidílicos) de 1,6-hexano y 1,4-butano, el di(éter glicidílico) de neopentilo, el éter glicidílico de fenilo, los éteres glicidílicos del ácido versático, los éteres glicidílicos de C12-C14, los éteres glicidílicos de C13-C15, el éter glicidílico de p-terc.-butil-fenilo, el di(éter glicidílico) de neopentil-glicol, un di(éter glicidílico) de polibutileno, el tri(éter glicidílico) de glicerol, un poli(éter glicidílico) de pentaeritritol, el tri(éter glicidílico) de trimetilolpropano y el éter glicidílico de cresilo, finalmente un agente de modificación tal como el alcohol bencílico, una resina de cumarona o unos cauchos reactivos.

El presente invento es ilustrado además por las Figuras y los Ejemplos restrictivos siguientes, a partir de las/los cuales se pueden deducir otras características, otras formas de realización, otros aspectos y otras ventajas del presente invento.

Ejemplos:

Los polibutadienos con grupos hidroxil Polyvest EP HT y Poly bd R-20LM (de la entidad Cray Valley) y sus propiedades se comparan de manera representativa con un producto de referencia procedente de una polimerización aniónica (NISSO-PB G1000, de la entidad Nippon Soda).

La síntesis del Polyvest EP HT con las especificaciones enumeradas más abajo se efectúa de acuerdo con la prescripción de síntesis que se ha descrito en el documento de patente EP12169794.0.

Ambos productos, el Polyvest EP HT y el Poly bd R-20LM fueron usados para la preparación de los polibutadienos con grupos epoxi.

Selección de los polibutadienos con grupos hidroxilo

	Polyvest EP HT	Poly bd R-20LM	NISSO-PB G1000
Viscosidad a 23 °C [Pa s]	7,61	2,53	109,53
Distribución estérica			
1,2-vinilo [%]	22	22	89
1,4-trans [%]	58	58	11
1,4-cis [%]	20	20	-
Peso molecular Mn [g/mol]	3.397	1.812	2.077
Índice de OH [mg de KOH/g]	48	96	77,7
Valor de la Tg [°C]	-80	-75	-26

Ejemplo 1:

5 116,8 g (0,1 moles de equivalentes de OH) de Polyvest EP HT, disueltos en 83,2 g de tolueno, se disponen
previamente en un matraz de sulfonación provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerador de reflujo, una
conducción de transferencia de nitrógeno y un embudo de goteo en común con 0,19 g (0,001 moles) de SnCl₂. A
10 esto se le añaden a la temperatura ambiente 10,18 g (0,11 moles) de epíclorhidrina mediante agitación. La mezcla
de reacción se calienta durante 5 horas a una temperatura interna de 100 °C. Después de que se hubo enfriado a
50 °C, en el transcurso de 30 minutos se añaden en porciones 1,6 g (0,02 moles) de una solución acuosa al 50 % de
NaOH y 3,6 g (0,09 moles) de NaOH pulverizado. Esta mezcla se agita todavía durante 1 hora a 50 °C. La mezcla
de reacción se filtra. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y se separa con respecto del disolvente en
vacío. Se pudieron aislar 112 g (91,5 % del valor teórico) del éter glicídico de polibutadieno casi incoloro, con un
15 peso equivalente de 1.840. El producto tiene una viscosidad, determinada con el viscosímetro rotatorio, de 14 Pa s a
20 °C. El valor determinado de la Tg (la temperatura de transición vítrea) es de -78 °C. La microestructura del
polibutadieno con grupos hidroxilo, que se ha empleado, permanece conservada (22 % de 1,2-vinilo, 20 % de 1,4-cis,
58 % de 1,4-trans).

Ejemplo 2:

20 58,4 g (0,1 moles de equivalentes de OH) de Poly bd R-20LM, disueltos en 41,6 g de tolueno, se disponen
previamente en un matraz de sulfonación provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerador de reflujo, una
conducción de transferencia de nitrógeno y un embudo de goteo en común con 0,19 g (0,001 moles) de SnCl₂. A
25 esto se le añaden a la temperatura ambiente 10,18 g (0,11 moles) de epíclorhidrina mediante agitación. La mezcla
de reacción se calienta durante 5 horas a una temperatura interna de 100 °C. Después de que se hubo enfriado a
50 °C, en el transcurso de 30 minutos se añaden en porciones 1,6 g (0,02 moles) de una solución acuosa al 50 % de
NaOH y 3,6 g (0,09 moles) de NaOH pulverizado. Esta mezcla se agita todavía durante 1 hora a 50 °C. La mezcla
de reacción se filtra. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra de nuevo y se separa del disolvente en vacío.
30 Se pudieron aislar 56,3 g (87,9 % del valor teórico) del éter glicídico de polibutadieno casi incoloro, con un peso
equivalente de 1.010. El producto tiene una viscosidad, determinada con el viscosímetro rotatorio, de 4,2 Pa s a 20
°C. El valor determinado de la Tg es de -71 °C. La microestructura del polibutadieno con grupos hidroxilo, que se ha
empleado, permanece conservada (22 % de 1,2-vinilo, 20 % de 1,4-cis, 58 % de 1,4-trans).

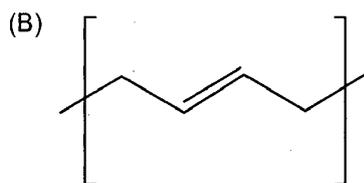
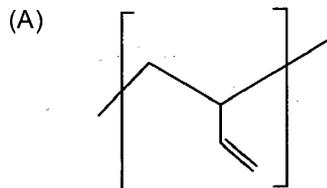
Ejemplo 3:

35 58,4 g (0,1 moles de equivalentes de OH) de Poly bd R-20LM, disueltos en 41,6 g de tolueno, se disponen
previamente en un matraz de sulfonación provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerador de reflujo, una
conducción de transferencia de nitrógeno y un embudo de goteo en común con 0,19 g (0,001 moles) de SnCl₂. A
40 esto se le añaden a la temperatura ambiente 10,18 g (0,11 moles) de epíclorhidrina mediante agitación. La mezcla
de reacción se calienta durante 5 horas a una temperatura interna de 100 °C. Después de que se hubo enfriado a
50 °C, en el transcurso de 30 minutos se añaden en porciones 1,6 g (0,02 moles) de una solución acuosa al 50 % de
NaOH y 3,6 g (0,09 moles) de NaOH pulverizado. Esta mezcla se agita todavía durante 1 hora a 50 °C y se mezcla
con 50 g de tolueno. Mediante una destilación azeótropa se elimina el agua a partir de la mezcla de reacción. La
45 mezcla de reacción se filtra sobre MgSO₄ y se libera del disolvente en vacío. Se pudieron aislar 58,9 g (92,0 % del
valor teórico) del éter glicídico de polibutadieno casi incoloro, con un peso equivalente de 1.005. El producto tiene
una viscosidad, determinada con el viscosímetro rotatorio, de 4 Pa s a 20 °C. El valor de la Tg es de -71 °C. La
microestructura del polibutadieno con grupos hidroxilo, que se ha empleado, permanece conservada (22 % de 1,2-
vinilo, 20 % de 1,4-cis, 58 % de 1,4-trans).
50

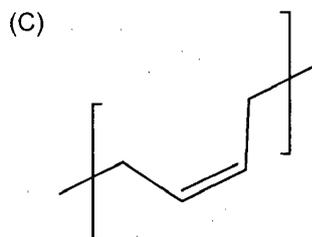
REIVINDICACIONES

1. Un polibutadieno con grupos epoxi, comprendiendo el polibutadieno las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno

5



y

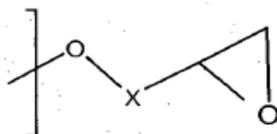


10

siendo de 10 a 60 por ciento en moles la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

15 y siendo de 40 a 90 por ciento en moles la suma de las proporciones de B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

teniendo los grupos epoxi la fórmula (I)



20

y representando X un grupo alquileo lineal o ramificado, de manera preferida un grupo alquileo lineal de la fórmula $-(CH_2)_x-$, siendo x de 1 a 4, y de manera todavía más preferida de 1.

25 2. Un polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 1, siendo las proporciones de A, B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, en cada caso e independientemente unas de otras, de por lo menos 10 %.

30 3. Un polibutadieno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, siendo de 15 a 30 la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, siendo de 50 a 70 la proporción de B en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, y siendo de 15 a 30 por ciento en moles la proporción de C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno.

35 4. Un polibutadieno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, teniendo el polibutadieno, independientemente de su longitud, en promedio de 1,5 a 3, de manera preferida de 1,75 a 2,5 grupos epoxi.

5. Un procedimiento para la preparación de un polibutadieno con grupos epoxi, que comprende las etapas de

40 a) poner a disposición un polibutadieno con grupos hidroxilo que se ha preparado mediante una polimerización por radicales

b) hacer reaccionar el polibutadieno con grupos hidroxilo procedente de la etapa a) con un compuesto monoepoxídico en una mezcla de reacción,

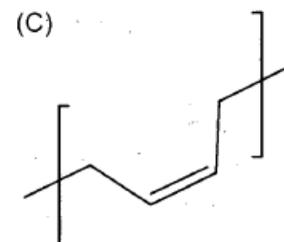
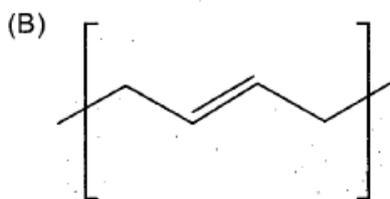
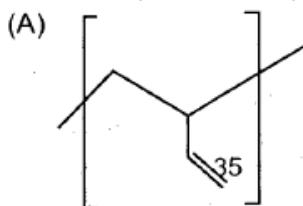
siendo de 10:1 hasta 1:10 la relación de las masas moleculares entre los grupos hidroxilo situados en los extremos y el compuesto monoepoxídico,

siendo la temperatura de 0 a 150 °C,

y siendo el período de tiempo de reacción de 0,5 a 24 horas.

c) añadir un hidróxido de metal alcalino, un hidrógeno-carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino a la mezcla de reacción procedente de la etapa b),

comprendiendo el polibutadieno con grupos hidroxilo situados en los extremos las unidades de monómeros



y

siendo de 10 a 60 por ciento en moles la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

siendo de 40 a 90 por ciento en moles la suma de las proporciones de B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno,

siendo las proporciones de A, B y C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, en cada caso e independientemente unas de otras, de por lo menos 10 %,

siendo de manera todavía más preferida de 15 a 30 la proporción de A en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, de 50 a 70 la proporción de B en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno, y de 15 a 30 por ciento en moles la proporción de C en la totalidad de las unidades de monómeros que se derivan del 1,3-butadieno, que están contenidas en el polibutadieno.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, escogiéndose el compuesto monoepoxídico entre el conjunto que comprende unas epihalohidrinas, de manera preferida la epiclorhidrina, la β -metil-epiclorhidrina o la epibromhidrina, y unos óxidos de alquilenos, de manera preferida el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno o el óxido de 1,2-butileno.

7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 6, siendo de 0,5 a 2, de manera preferida de 0,9 a 1,2, la relación molar entre el compuesto monoepoxídico y los grupos hidroxilo situados en los extremos en la mezcla de reacción en la etapa b).

8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 7, transcurriendo la etapa b) en presencia de un disolvente, siendo escogido el disolvente de manera preferida entre el conjunto que comprende unos compuestos alifáticos, aromáticos, ésteres y éteres, que son líquidos a la temperatura ambiente.
- 5 9. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 8, llevándose a cabo la etapa b) en presencia de por lo menos una sal de un metal o un metaloide, que comprende por lo menos un catión de un metal o un metaloide, que se escoge preferiblemente entre el conjunto que comprende boro, aluminio, zinc y estaño y por lo menos un anión, que se escoge entre el conjunto que comprende F^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , IO_4^- y NO_3^- .
- 10 10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 9, añadiéndose en la etapa c) de 0,7 a 1,4 moles de un hidróxido de metal alcalino, un hidrógeno-carbonato de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino por mol de grupos hidroxilo situados en los extremos en la etapa a).
- 15 11. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 10, que comprende una eliminación por destilación del compuesto monoepoxídico en exceso después de la etapa b) y antes de la etapa c).
- 20 12. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 11, llevándose a cabo la etapa b) en presencia de un disolvente y siendo separado éste con respecto de la mezcla de reacción antes de, durante o después de la etapa c), de manera preferida después de la etapa c).
- 25 13. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 12, transcurriendo la etapa b) en presencia de un gas inerte.
- 30 14. Una composición que comprende el polibutadieno con grupos epoxi de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4 o el polibutadieno con grupos epoxi que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 13, así como por lo menos un agente endurecedor, y opcionalmente de manera adicional por lo menos una resina epoxídica.
- 35 15. Un agente aglutinante en masas adhesivas, de estanqueidad y acústicas para unos usos en vehículos automóviles, en unas formulaciones de resinas de moldeo por colada para el aislamiento eléctrico, en unas masas de estanqueidad para materiales de construcción, para la impregnación o el pegamiento de tejidos de vidrio y de fibras de carbón, que comprende el polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4 o el polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 13, y de manera preferida por lo menos un agente endurecedor, y opcionalmente de manera adicional por lo menos una resina epoxídica.
- 40 16. Utilización del polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4 o del polibutadieno con grupos epoxi situados en los extremos, que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 13, o de la composición de acuerdo con la reivindicación 15 como un agente aglutinante en masas adhesivas, en masas de estanqueidad y en masas acústicas para unos usos en vehículos automóviles, en unas formulaciones de resinas de colada para el aislamiento eléctrico, en unas masas de estanqueidad para materiales de construcción, para la impregnación o el pegamiento de tejidos de vidrio y de fibras de carbón.
- 45 17. Un procedimiento que comprende la etapa de endurecer la composición de acuerdo con la reivindicación 14.