



283295

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,4-bis-(CICLOPENTADIENIL)-
-BUTENO-2 dímero", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente norteamericana 2.726.232 se describe, en los ejemplos X y XI, la preparación de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 monómero, por reacción de 1,4-dicloro-2-buteno con ciclopentadienil-potasio o cloruro de ciclopentadienil-magnesio en un disolvente orgánico inerte,

5. a temperatura de 15° - 20°C o a temperatura de reacción exotérmica ligeramente elevada. El aislamiento del monómero inestable debe efectuarse por concentración en vacío y refrigerando a temperatura de 0° a 10°C.

10. Sobre la capacidad de existencia de una forma

283295

11



5. dímera del 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno no se habla en ninguna parte de la patente norteamericana 2.726.232. En el ejemplo II de dicha patente se aduce además la demostración de que, en condiciones análogas de preparación, se obtiene a partir de diclopentadienil-potasio y bromuro de p-xilileno un alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero; en virtud de ello, no se habría omitido ciertamente la descripción de una forma dímera del 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno en la patente norteamericana, si los experimentos descritos en ella hubiesen proporcionado puntos de referencia para la existencia de dicha forma.

10.

En la parte de descripción general de la patente americana 2.726.232 se halla también la afirmación de que polímeros todavía fusibles de alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno pueden transformarse en polímeros infusibles mediante breve calentamiento a temperatura de 50° a 300°C.

15.

Dado que el químico debía esperar que el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno, a consecuencia del enlace doble olefínico reactivo adicional en el radical buténico, fuera químicamente todavía mucho más inestable que el alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno, hubo de sacar la conclusión de que el inestable 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno monómero se transforma directamente, por calentamiento a más de 50°C, en un producto infusible.

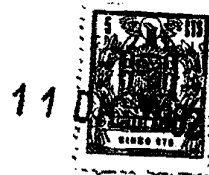
20.

Investigaciones propias acerca del alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero han demostrado luego que este compuesto es sólo limitadamente estable, incluso a -40°C. Después de guardarlo durante 50 días a esta temperatura, se le puede ciertamente colar todavía a +55°C, pero la probeta endurecida a 150°C está llena de burbujas finas,

25.

30.

283295



5. porque al calentar el molde de colada a la temperatura de endurecimiento el proceso de gelificación se inicia tan rápidamente que las burbujitas de aire arrastradas en la colada no pueden ya escapar a tiempo. Si se guarda la substancia a la temperatura ordinaria, al cabo de 8 días se ha convertido ya en una pasta viscosa, que ya no puede ser fundida. Después de 15 días de almacenamiento a temperatura ordinaria, la substancia se ha solidificado, formando una resina firme, que ciertamente se reblancea a 70-75°C, pero ya no se puede fundir más para hacer un líquido colable. A causa de esta capacidad de almacenamiento extremadamente limitada, es imposible poner en el mercado, por ejemplo como resina para colada o similar, el alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero.

10. La misma capacidad limitada de almacenamiento poseen también, según las investigaciones propias, otros compuestos bis-(ciclopentadienílicos) oligómeros, como por ejemplo el 1,8-bis-ciclopentadienil-octano oligómero o el 1,10-bis-ciclopentadienil-decane oligómero, los cuales se gelifican después de una semana aproximadamente de guardarlos.

15. Por analogía con las observaciones anteriores sobre los compuestos bis-(ciclopentadienílicos) oligómeros en los que los dos radicales ciclopentadiénicos están ligados entre sí por medio de un puente alquilénico saturado no reactivo o por medio de un puente aralifático no reactivo, el químico debía suponer que un bis-(ciclopentadienil)-buteno oligómero (asumiendo que tal compuesto llegara siquiera a existir) sería todavía mucho más inestable y por lo tanto no podía ser apto para resina de colada estable en almacenamiento. Por este prejuicio fundamentado, el químico medio se vio impedido no ya sólo para buscar un procedimiento para la pre-

283295 110



paración de bis-(ciclopentadienil)-buteno oligómero, sino incluso para examinar más detenidamente sus propiedades térmicas.

Con extraordinaria sorpresa se ha descubierto ahora que es posible, por calentamiento de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 monómero a 70°-150°C, preparar un dímero de estabilidad prácticamente ilimitado a la temperatura ambiente. Una muestra de este dímero no se había alterado prácticamente después de guardada durante 12 meses a temperatura ordinaria; el líquido, de color amarillo, podía verse todavía muy bien a la temperatura ordinaria y se podía endurecer igualmente bien que una prueba recién preparada, por ejemplo mediante calentamiento durante 24 horas a 180°C, para formar una pieza colada infusible y de excelentes propiedades mecánicas y eléctricas.

Objeto del invento que aquí se expone es por lo tanto un procedimiento para preparar 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero, procedimiento que se caracteriza por calentar a 70° - 150°C 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 monómero.

Según una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento, el monómero se prepara de manera ya de sí conocida, por ejemplo mediante reacción de 1,4-dicloro-2-buteno con ciclopentadienil-potasio, ciclopentadienil-sodio o bromuro de ciclopentadienil-magnesio y la solución reaccional, sin aislamiento previo del monómero, se calienta a 70° - 150°C.

A causa de su estabilidad prácticamente ilimitada a la temperatura ambiente, el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero constituye un sistema de un solo componente, endurecible por el calor y estable durante el almacenamiento,

283295¹¹⁰



que puede servir, por ejemplo, de resina para colada, barniz, resina para laminación o adhesivo.

5. Como se ha explicado antes, el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero puede convertirse, por calentamiento a temperaturas más elevadas, en una resina insoluble e infusible, de numerosas posibilidades de aplicación técnica.

10. Objeto del invento aquí expuesto es también, por lo tanto, un procedimiento para preparar resinas polímeras endurecidas, el cual se caracteriza por calentar a temperatura de 160°C por lo menos, y de preferencia de 180° a 220°C, 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero.

La expresión "endurecimiento", tal como aquí se usa, significa la transformación del dímero anterior en una resina reticulada, insoluble e infusible.

15. La preparación de los productos reticulados infusibles se efectúa por lo general con formación simultánea en cuerpos colados, cuerpos espumosos, cuerpos prensados, películas de barniz, laminados, adherencias y análogos. Para ello se procede a endurecer, con aportación de calor, el dímero solo o junto con los aditivos o modificadores corrientes en la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como agentes de carga, plastificantes, pigmentos, colorantes, desmoldeadores, materias antiinflamables, etc., después de llenar los moldes, extender los revestimientos, 20. introducir la masa en las juntas de adherencia, etc.

25. Las resinas endurecidas que se obtienen poseen, además de buenas propiedades mecánicas, resistencia extraordinariamente buena a las sustancias químicas y asimismo excelentes propiedades eléctricas. Sirven especialmente 30. para cuerpos de aislamiento eléctrico, los cuales absorben

11 DIC.



283295

sólo en grado muy escaso la energía del campo, aun en el terreno de las frecuencias de campo más elevadas (por ejemplo, 10^{10} hertzios).

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la relación entre las partes en peso y los volúmenes es la misma que la del kilogramo respecto al litro.

E J E M P L O 1.

Se funden en 2080 partes de xileno 276 partes de sodio metálico, se las dispersa finamente y se enfría. Se añaden 35,5 partes de alcohol butílico terciario y 0,5 partes de fenil-beta-naftilamina y luego, agitando y con refrigeración externa, se instilan a 45°C 872 partes de ciclopentadieno monómero. Se deja durante 14 horas a 20°C bajo atmósfera de nitrógeno y, agitando y con refrigeración externa, se agregan a temperatura de 30 a 35°C 712 partes de 1,4-diclorobuteno-(2). Luego se aumenta la temperatura y se la mantiene durante 3 horas a 105°C . La titulación de la alcalinidad y del cloruro sódico indica una reacción cuantitativa. Se filtra a temperatura ordinaria y se lava el cloruro sódico, por cinco veces, con 400 partes de xileno cada vez. Se evapora el xileno en vacío, a 15 Torr, y se mantiene el residuo a 1 Torr y 100°C durante una hora.

Se obtienen 978 partes de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-trans-buteno-(2) dímero (93,2% de la teoría, en relación con el 1,4-diclorobuteno(2)) en forma de aceite espeso, de color pardo claro, con una densidad de 1,04 g/cm^3 a 20°C y una viscosidad de 83.000 centipoises a 20°C .



283295

11 DIC

Análisis:

Calculado:

hallado:

% C:	91,25	90,1
% H:	8,75	9,0

5. Peso molecular: 368

El 1,4-bis-(ciclopentadienil)-trans-buteno-2 dímero, fluido, antes descrito se vierte en moldes de 42 x 11 x 130 mm³ y respectivamente 130 x 130 x 2 mm³. En las condiciones de endurecimiento que a continuación se exponen, resultan cuerpos de colada duros, claros y sin defectos, de las propiedades siguientes:

10.

a) Propiedades mecánicas y térmicas

15.

Muestra	Condiciones de endurecimiento	Resistencia a la flexión, en kg/mm ²	Resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm ²	Módulo E en kg/mm ²	Martens, en °C DIN.	Absorción de agua en 1 hora y a 100°C
20. 1	12h/160°C 6h/180°C	5,7	3,5	481	100	0,04%
2	como 1 † 6h/200°C	5,7	3,4	448	218	0,05%
25. 3	como 2 † 6h/220°C	6,3	3,25	478	234	0,04%
4	como 3 † 6h/220°C	5,1	3,1	495	245	0,06%

Resistencia a la flexión después de envejecimiento (muestra 4):

30.

10 días a 140°C = 6,5 kg/mm²
30 días a 140°C = 4,0 kg/mm²

Peso específico a 20°C (muestra 4):

1,08 g/cm³



283295

b) Propiedades dieléctricas:

alfa) Dependencia del factor de pérdida $\text{tg } \delta$ y de la constante de dielectricidad ϵ de las probetas (muestra 4) respecto a la frecuencia, a 20°C

5.

10.

15.

20.

Frecuencia en hertzios	$\text{tg } \delta \times 10^2$ [20°C]	ϵ [20°C]
50	0,01	3,1
10^4	0,53	2,35
10^5	0,49	2,30
10^6	0,45	2,45
10^7	0,36	2,44
5×10^7	0,33	2,37
10^8	0,83	2,46
$2,5 \times 10^8$	1,05	2,38
$0,96 \times 10^{10}$	0,1	3,04



beta) Dependencia del factor de pérdida $\text{tg } \delta$ de la constante de dielectricidad ϵ y de la resistencia especifica de las probetas (muestra 4) respecto a la temperatura, a 50 hertzios

5.

Temperatura en $^{\circ}\text{C}$	$\text{tg } \delta \times 10^2$ [50 HZ]	ϵ [50 HZ]	Resistencia especifica $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
25	0,01	3,1	2×10^{17}
50	0,05	3,1	$2,7 \times 10^{16}$
75	0,02	3,1	$1,3 \times 10^{16}$
100	0,01	3,1	$1,1 \times 10^{16}$
125	0,02	3,1	$1,1 \times 10^{15}$
150	0,01	3,1	$3,4 \times 10^{14}$
175	0,1	3,2	$2,4 \times 10^{14}$
200	0,3	3,2	$5,5 \times 10^{13}$
225	1,0	3,2	$5,5 \times 10^{12}$
240	2,26	3,2	$1,6 \times 10^{12}$

10.

15.

20.

c) Estabilidad química

283295

Medio	Temperatura	Aumento de peso de las probetas, en %	
		al cabo de 10 días	al cabo de 30 días
5. Agua	75°C	0,17	0,32
Acido clorhídrico concentrado	20°C	0,53	0,87
10. Lejía sódica al 30%	20°C	0,08	0,09
Acido acético glacial	20°C	0,21	0,37
Acetona	20°C	0,46	1,03
15. Tolueno	20°C	0,20	0,52

Las muestras expuestas a la acción de los reactivos no mostraron ningún ataque perceptible.

11 DIC



283295

EJEMPLO 2.

5. En este ejemplo se compara la estabilidad durante el almacenamiento del 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero con la del alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero dado a conocer por la patente norteamericana 2.726.232. Esta comparación experimental se efectuó por medio de la prueba llamada "de envejecimiento acelerado", o sea almacenamiento de la substancia a 60°C.

10. El comportamiento de ambas substancias se representa en el diagrama adjunto. En este diagrama, el tiempo de almacenamiento está registrado en horas, a la escala logarítmica, en las abscisas, mientras en dependencia de ello las ordenadas traducen, también en escala logarítmica, las viscosidades en centipoises para el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 (= curva I) y para el alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno (= curva II). Por el curso de la curva I se ve que
25. la viscosidad del 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero a 60°C no había variado más que en grado insignificante a lo largo de un período de 25 días (600 horas), después del cual se interrumpió la prueba.
20.

Por otra parte, del curso de la curva II se desprende que el alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero almacenado a 60°C presenta ya al cabo de 2 horas viscosidad superior a 6000 centipoises. Los ensayos han demostrado que la viscosidad de la resina para colada a 60°C
25. puede alcanzar a lo sumo 6000 centipoises, para que se produzcan con ella cuerpos colados utilizables y sin burbujas.

Aún almacenándolo durante 14 días a 100°C, la viscosidad del 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero sólo aumenta hasta el doble y el producto sigue siendo co-
30. lable. En cambio, el alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-

283295



xileno dímero gelifica a 100°C al cabo ya de 40 minutos, convirtiéndose en un cuerpo sólido elástico.

5. El alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero empleado en la prueba de envejecimiento se preparó de la manera siguiente:

En

900 partes de tetrahidrofurano anhidro se suspendieron
138 partes de sodio metálico en forma de pequeñas partículas de unas 20 micras de diámetro.

10.

Se añadieron

18 partes de alcohol butílico terciario y, agitando y con refrigeración en reflujo, se instilaron

435,6 partes de diclopentadieno monómero, con refrigeración externa de modo que la temperatura de la mezcla reaccional se mantuviera entre 40 y 45°C. Se dejó que la reacción remitiera durante 3½ horas y luego se instiló otra vez, agitando y con refrigeración externa, una solución de

15.

516 partes de alfa,alfa'-dicloro-p-xileno, en

20.

1350 partes de tetrahidrofurano, a una temperatura interna de 30 a 35°C. Se agitó durante 16 horas a temperatura ordinaria y se neutralizó con ácido acético. Luego se separó, por filtración, del cloruro sódico precipitado, se lavó el residuo del filtro varias veces con xileno y se calentó el filtrado límpido 2 horas a 70°C. Se evaporó el disolvente a presión reducida y temperatura de 40°C, en un evaporador de capa tenue, y por último a presión de 1 Torr. Se obtuvieron

25.

475 partes de alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno dímero en forma de líquido pardorrojizo.

30.



Peso molecular: hallado, 465
calculado, 468

283295

EJEMPLO 3.

Preparación de una materia estratificada de fibra de vidrio

5. Se impregna con 1,4-bis-(ciclopentadienil)-trans-buteno-(2) dímero, cuya síntesis se ha explicado en el ejemplo 1, tejido de vidrio de un peso de 193 g por metro cuadrado. Una pila de 12 cuadrados de 15 x 15 cm² del género impregnado se gelifica previamente a 170°C, durante 6 horas, con poca carga. Luego se prensa, con aplicación en ambos lados de hojas separadoras a base de politetrafluoroetileno (marca comercial registrada "Teflon"), durante una hora a 220°C y presión de 30 kg/cm². El laminado es duro en caliente y las hpjas separadoras se pueden quitar con facilidad. Este laminado presente las propiedades siguientes:
- 10.
- 15.
- | | |
|---|---------------------------|
| Resistencia a la flexión por impacto | 99,1 cmkg/cm ² |
| Resistencia a la flexión | 23,4 kg/mm ² |
| Resistencia a la flexión después de 1 hora de actuar agua hirviendo | 22,2 kg/mm ² |
| Absorción de agua (1h/100°C) | 0,74% |
| Estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN) | 112 °C. |
- 20.



N O T A

283295

5. Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 14360/61 del 12 de diciembre de 1961 y Nº del 26 de noviembre de 1962, existiendo en ambas unidad de invención:

1. Procedimiento para preparar 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero, caracterizado por el hecho de que se calienta a temperatura de 70 a 150°C 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 monómero.

10. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se prepara el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 monómero, de manera ya de sí conocida, por reacción de 1,4-diclorobuteno-2 con ciclopentadienil-potasio o ciclopentadienil-sodio o cloruro de ciclopentadienil-magnesio y, sin aislamiento previo del monómero, se calienta la solución reaccional a temperatura de 70 a 150°C.

15. 3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se calienta 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero a temperatura de 160°C por lo menos, y de preferencia a temperatura de 180°C a 220°C.

20. 4. Procedimiento para preparar 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 11 de diciembre de 1962.

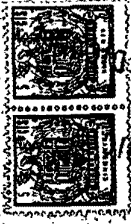
p. a.

JAMME ISERN MIRALLES

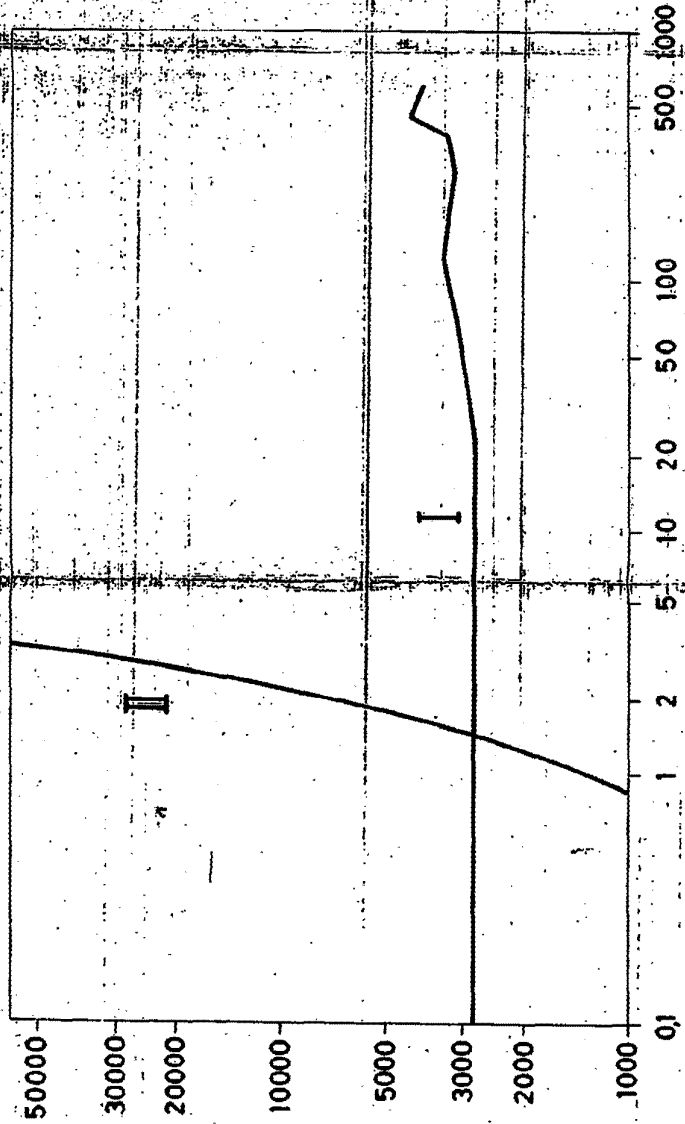
P. P.

CIBR, Societat Anonima

Hoja unica



283295



Madrid, 11 de Mayo de 1918
D. Jaime Izerr