

F. N^o 866

B. H. Kress 3 -

176607



176607

MEMORIA DESCRIPTIVA

PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA

POR: "UN METODO DE MODIFICAR ESTIRENO"

A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A. DOMICILIADA EN

- MADRID, CALLE DE RAMIREZ DE PRADO, N^o 7 -

Este invento se refiere a nuevas composiciones de materia y a los métodos para preparar las mismas. Más particularmente este invento concierne a la modificación de estireno con ésteres de alcoholes polihídricos y a los métodos de fabricarlos. En su aspecto más concreto el invento concierne a la modificación de estireno con poliésteres de alcoholes polihídricos de ácido cinámico y bifurilacrílico que tengan por lo menos tres grupos hidróxidos y a los métodos para prepararlos. Estos ésteres no son volátiles, resisten la polimerización en condiciones



10 ordinarias o normales y, por lo tanto, son estables duran-
te períodos de tiempo considerables; en general son solu-
bles en éter, benceno, hidrocarburos clorinados, acrílicos
monoméricos; son parcialmente solubles en los alcoholes in-
feriores tales como metilo, etilo y alcoholes isopropílicos;
15 son insolubles en agua e hidrocarburos de parafina.

Además pueden ser fácil y rápidamente preparados con
reactivos comercialmente disponibles en cantidades suficien-
tes. Los poliésteres empleados en la puesta en práctica de
este invento, son poliésteres de alcoholes alifáticos poli-
20 hídricos que tienen por lo menos tres grupos hidróxidos, te-
niendo por lo menos cada uno de dichos ésteres tres grupos
ácidos seleccionados de aquella clase de ácidos que consis-
ten en ácidos cinámico y bifurilacrílico. Ejemplos de algu-
nos de dichos poliésteres son el ácido cinámico triéster de
25 glicerina, ácido furilacrílico triéster de glicerina, ácido
cinámico tri y tetra ésteres de eritritol y pentaeritritol,
ácido bifuril acrílico tri y tetra ésteres de eritritol y
penta eritritol, ácido cinámico tri, tetra y penta ésteres
de adonitol y acabitól, ácido bifuril acrílico tri y tetra y
30 penta ésteres de adonitol y arabitol, tri, tetra, penta y hexa
ésteres cinámicos de manitol y sorbitol, ácido bifuril acrí-
lico, tri, tetra, penta y hexa ésteres de manitol y sorbitol,
así como los poliésteres mezclados de ácido cinámico y bifu-
rilacrílico de dichos alcoholes con dichos poliésteres que
35 tengan por lo menos tres de dichos grupos ácidos.

Se ha descubierto que dichos poliésteres son agentes
excelentes de combinación para el estireno. Utilizando uno
o más de dichos ésteres con estireno el estireno se puede con-



176607

3.

40 vertir en una resina no fundible formada térmicamente. El
estireno que ha sido convertido al estado sólido con la ayu-
da de uno o más de dichos poliésteres, tiene buenas propieda-
des eléctricas, así como físicas. Además empleando uno o
45 más de dichos poliésteres se requiere solamente pequeñas can-
tidades de los mismos con el estireno de modo que el estire-
no puede convertirse al estado sólido formado térmicamente.
Aunque grandes cantidades de uno o más de dichos ésteres pue-
den utilizarse con estireno para ese fin y la proporción del
último a los primeros puede ser tan alta como de 80 a 20, se
50 ha encontrado que esta proporción puede ser inferior y tan
baja como de 10.000 a 5. Es preferible que la proporción de
dicho estireno a dicho poliéster en peso sea entre aproximada-
mente 200 y 50 a 1.

Dichos poliésteres pueden prepararse por la reacción de
una molécula de uno de dichos alcoholes polihídricos con por
55 lo menos tres moléculas de ácido cinámico y/o ácido bifurila
crílico en presencia de un catalizador de esterificación tal
como ácido sulfúrico, hidrocórico, fosfórico y paratuleno
sulfónico o similar. En general una cantidad de uno de dichos
alcoholes polihídricos se mezcla con una cantidad de dicho
60 ácido orgánico con la proporción molecular de dicho ácido a
dicho alcohol de por lo menos 3 a 1. Cuando el alcohol emplea-
do tiene más de tres grupos hidróxidos y se desea producir
un tetra o alto ester, dependiendo del número de grupos hidró-
xidos en el alcohol que ha de ser esterificado, la proporción
65 molecular del ácido orgánico al alcohol, es por lo menos y
generalmente superior a 4 a 1. Entonces a la mezcla de al-
cohol polihídrico y ácido se añade una pequeña proporción de



176607

4.

70 catalizador de esterificación que es aproximadamente de 0,1 a 1% en peso del alcohol. Este catalizador se distribuye uniformemente en dicha mezcla removiéndolo y después esta masa de tres componentes es calentada en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura por lo menos ligeramente por encima del punto de fusión del ácido empleado y por lo menos a 150°C. Esta mezcla es mantenida a esta temperatura durante aproximadamente 24 horas o hasta que la cantidad teórica de agua de reacción ha sido producida. Entonces se deja enfriar la masa de reacción a temperatura ambiente y se disuelve en éter dietílico. Esta solución de éter se trata en una solución débil (5-10%) acuosa de carbonato de sodio para neutralizarla y 80 hacerla ligeramente alcalina. Esta solución neutral o ligeramente alcalina se seca entonces sobre sulfato de sodio anhidro y es subsiguientemente filtrada. Se recoge el filtrado y se destila para separar del mismo el éter. El residuo así obtenido es esencialmente uno de los nuevos compuestos del invento o puede ser una mezcla de dos o más de ellos. 85

Para una comprensión más completa de los métodos de preparar dichos poliésteres, se hace referencia a los siguientes ejemplos dados a modo de ilustración y no como limitación, indicándose todas las partes en peso a no ser que de otro modo se especifique. 90

- Ejemplo I -

92 partes de glicerina ($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) se colocan en un recipiente de cristal. Después se añade unas 500 partes de ácido cinámico ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$) y aproximadamente 0,5



176607

5.

95 partes de ácido paratolueno sulfónico. Se calienta esta masa a aproximadamente 150°C mientras se remueve constantemente y en una atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 24 horas. Entonces se deja enfriar la masa a temperatura ambiente y se disuelve en aproximadamente 750 partes de éter dietílico. Esta solución en éter se lava con una solución acuosa al 5% de carbonato de sodio hasta que sea justamente neutral y después se deshidrata con sulfato de sodio anhidro. Después se filtra y se recoge el filtrado y se destila a unas 40°C para evaporar por completo el éter. El residuo sólido resultante se seca en un secador al vacío y consiste esencialmente del ácido cinámico triéster de glicerina que tiene la siguiente fórmula:



Dicho residuo puede cristalizarse de nuevo para obtener cristales blancos que funden de 80 a 82°C.

- Ejemplo II -

92 partes de glicerina se colocan en un recipiente de cristal. Se añade entonces a la misma aproximadamente 400 partes de ácido bifurilacrílico ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH.COOH}$) y aproximadamente 0,5 partes de ácido paratoluenosulfónico. Esta masa se calienta a unos 150°C mientras es constantemente removida y en una atmósfera de nitrógeno durante unas 24 horas. Se deja entonces enfriar la masa a temperatura ambiente y subsiguientemente se disuelve en unas 450 partes de éter dietílico. Esta solución en éter se lava con una solución acuosa al 5% de carbona

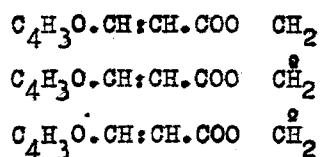


176607

6.

125 to de sodio hasta que sea justamente neutral y después deshidratada sobre sulfato de sodio anhidro. Se filtra entonces y se recoge el filtrado y se destila a unos 40°C para evaporar el solvente de éter. El sólido resultante es amarillento que funde por debajo de los 70°C y que consiste esencialmente de ácido bifurilacrílico ester de glicerina con la siguiente fórmula:

130



- Ejemplo III -

135 182 partes de manitol ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$) se coloca en un recipiente de cristal. Se añade entonces unas 950 partes de ácido cinámico y aproximadamente 1,1 partes de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta esta masa a unos 150°C mientras se remueve constantemente y en una atmósfera de nitrógeno durante unas 6 horas. Se deja entonces enfriar la masa a temperatura ambiente y subsiguientemente se disuelve en unas 1.000 partes de éter dietílico. Esta solución de éter se lava con una solución acuosa al 5% de carbonato de sodio hasta que sea neutral y después se dishidrata sobre sulfato de sodio anhidro. Entonces se filtra y se recoge el filtrado y se destila a 40°C para evaporar el éter solvente. El residuo es una masa sólida cristalina que funde a aproximadamente 50°C y que consiste esencialmente en una mezcla de ácido cinámico tri y tetra ester de manitol.

140

145

- Ejemplo IV -

150

Empleando el mismo procedimiento y componentes en las



176607

7.

155 mismas proporciones que se indican en el ejemplo 3 pero extendiendo el tiempo de caldeo o reacción de 6 a 12 horas, el residuo obtenido es un líquido pastoso y consiste esencialmente en una mezcla de tri y tetra ésteres cinámicos de manitol en mayor cantidad.

- Ejemplo V -

160 Empleando el mismo procedimiento y componentes en las mismas proporciones que se indican en el ejemplo 3 pero manteniendo un vacío de aproximadamente 30 mm. de presión de mercurio durante el calentamiento a fin de facilitar la supresión del agua resultante, se obtiene un sólido amarillo pálido en mayor cantidad que en el ejemplo 3. El sólido consiste esencialmente en tri y tetra ésteres cinámicos de manitol.

165 En la práctica del invento se ha empleado estireno monomérico libre de los inhibitorios presentes normalmente en el estireno obtenible comercialmente. 100 partes de dichos estireno monomérico pueden tener añadidas a las mismas entre aproximadamente 0,05 y 20 partes y preferiblemente entre 0,05 y
170 5 partes de uno o más de los antes mencionados poliésteres con lo que se efectúa la solución. Esta solución puede ser entonces vertida en un molde de fundición. El molde que contiene dicha solución se coloca en un baño de aceite y se calienta lentamente a unos 140°C con lo que tiene lugar una acción exotérmica.
175 El molde con la masa reactiva se saca de dicho baño y se deja que la reacción proceda hasta que la solidez o cuerpo de la masa es tal que una varilla de cristal de laboratorio ordinaria introducida en la misma y sacada lenta-



176607

8.

180 mente de la misma lleva tras sí un hilo de aproximadamente
12 pulgadas de longitud. Si la masa se enfría a temperatu-
ra ambiente antes que se pueda sacar dicho hilo en la forma
mencionada, se vuelve a calentar a unos 140°C hasta que la
masa haya adquirido tal pastosidad. En cualquier caso des-
pués de haberse obtenido dicho cuerpo el molde se sella her-
185 méticamente y se coloca en un horno a una temperatura de 100°C
durante un período de 48 a 72 horas. Al final de este perio-
do se transfiere a un horno a 130°C - 140°C y se deja dentro
del mismo durante un período de 48 a 72 horas. Entonces des-
pués de este segundo período, se saca de dicho horno y se
190 puede quitar el molde de fundición. El molde puede ser de
cristal y puede romperse colocando el molde y su contenido,
tal como se saca del segundo horno directamente en un cubo
de CO₂ sólido conocido como hielo seco con lo que el cristal
se quiebra y se puede separar del mismo el producto termina-
do. El producto terminado es generalmente una masa incolora
195 o amarillo pálido transparente con características de alta
resistencia al calor y alta resistencia solvente, así como
buenas características eléctricas, que la hacen especialmen-
te útil en el campo de frecuencias ultraaltas. Además tiene
200 buenas características físicas y particularmente buena rigi-
dez y características de trabajarla en máquina.

Este invento corresponde a una solicitud de Patente for-
mulada en los Estados Unidos del Norte de América el 15 de Fe-
brero de 1946 señalada con el N° 647.993 y se acoge, por lo
205 tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacio-
nales vigentes.



176 607

9.

----- N O T A -----

210 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta Patente de Veinte Años, son
los siguientes:

215 1.- El método de modificar estireno que comprende calentar
una combinación que incluye estireno monomérico y un polies-
ter de alcohol polihidróxico, teniendo dicho alcohol por lo
menos tres grupos hidróxicos, teniendo dicho ester por lo me-
nos tres grupos ácidos seleccionados de la clase que consiste
de ácidos cinámico y bifurilacrílico.

220 2.- El método de modificar estireno que comprende calentar
una combinación que incluye estireno monomérico y un polies-
ter de un alcohol polihidróxico, teniendo dicho alcohol por
lo menos tres grupos hidróxicos, teniendo dicho ester por lo
menos tres grupos ácidos seleccionados de la clase que consis-
ten de ácidos cinámicos y bifurilacrílico, siendo la propor-
ción en peso de dicho estireno a dicho poliéster entre .05 á
225 5%.

3.- El método de modificar estireno que comprende calentar
una combinación que incluye estireno monomérico y un polies-
ter de manitol, teniendo dicho ester por lo menos tres grupos
ácidos seleccionados de la clase que consisten de ácidos ci-
námico y bifurilacrílico.
230

4.- Un método de modificar estireno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y a
los fines especificados.

. Esta Memoria consta de diez hojas escritas por una sola

176607

10.

cara.



Madrid,

30 ENE. 1947

STANDARD TELEFONICA S. A.

[Handwritten signature]

Secretario General

/AME.