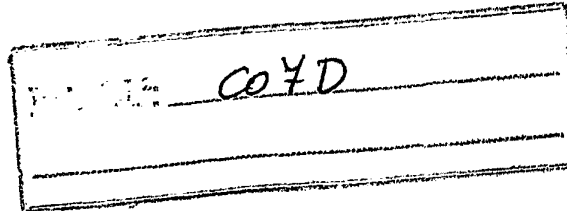




421343



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE URELDOS PROVISTOS DE GRUPOS DE FOSFORO Y GLICIDILIO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a 1-glicidil-3-dialcoxifosfonalquil-hidantoínas y 1-glicidil-3-dialcoxifosfonalquil-dihidrouracilos, a un procedimiento para su preparación y a su empleo como aditivos ignífugos para las materias sintéticas, y particularmente como aditivos para las resinas epoxídicas.

5.

Se conocen ya agentes ignífugos fosforosos. Para lograr una acción favorable, a las materias sintéticas que se han de proteger deben agregarse cantidades considerables de estos agentes, la mayoría de las veces más del 10 %, lo cual,

10.



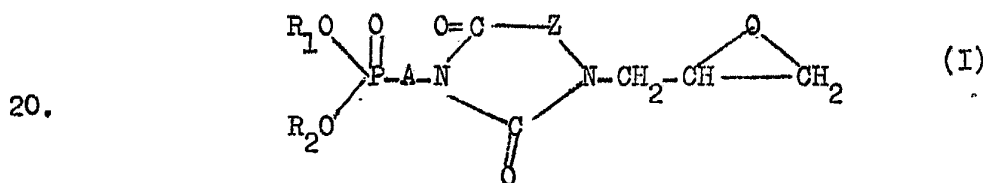
sin embargo, suele repercutir desfavorablemente en otros aspectos (por ejemplo, el mecánico) en las materias sintéticas protegidas. Ahora se ha demostrado que los compuestos fosforosos conformes al invento que aquí se expone hacen incombustibles

5. las materias sintéticas cuando se añaden a ellas en cantidades tales que el contenido de fósforo importe a lo menos de 0,2 a 4 %.

- Los compuestos fosforosos conformes a este invento son reactivos en virtud de su grupo glicidílico y después de
 10. la adición a mezclas de resina epoxídicas y endurecedor se instalan, con el endurecimiento, dentro del retículo polimérico, de modo que ni siquiera en grandes cantidades perjudican las buenas propiedades de las resinas sintéticas endurecidas.

- Estos compuestos pueden utilizarse con ventaja sobre
 15. todo en el campo de la electricidad y la electrónica.

Corresponden a la fórmula



en la que

- Z significa un radical divalente desnitrogenado, necesario para completar un anillo pentagonal o hexagonal;
- 25.

A significa un grupo alquilénico de 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno; y

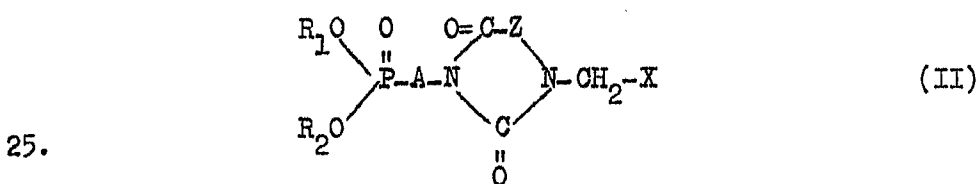
- R₁ y R₂ significan cada uno un grupo alquílico o alquénico, que puede estar substituído (por ejemplo, por halógeno), o juntos forman un grupo alquilénico de 2 a 5 átomos de carbono.
- 30.



- Z representa preferentemente un grupo metílico (que puede estar substituido por grupos alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono o por un grupo cicloalquílico), como el grupo metilénico o en particular el grupo propilidénico-(2,2); el grupo
5. n- o iso-propilmetilénico, el grupo ciclohexilidénico o el grupo ciclopentilidénico; o un grupo etilénico, eventualmente substituido con grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono, como el grupo etilénico, el grupo 1,2-dimetiletilénico, el grupo 2,2-dimetiletilénico o el grupo 1-metil-2-isopropil-etilénico.
10. A significa preferentemente un grupo alquilénico de 2 a 6 átomos de carbono (en particular, el grupo etilénico) o el radical de un éter dietílico.

- R₁ y R₂ significan preferentemente cada uno un grupo alquílico o alquénílico de 1 a 4 átomos de carbono (en particular, el grupo metílico o etílico), pero también el grupo propílico, butílico, alílico, butenílico o monocloroetílico.
- 15.

- Los nuevos compuestos se preparan por procedimientos conocidos, mediante glicidilación de las respectivas 3-dialquilfosfometil-hidantoinas o los respectivos 3-dialquilfosfometil-dihidouracilos. Para ello se procede a convertir, en un
20. compuesto de la fórmula II



donde

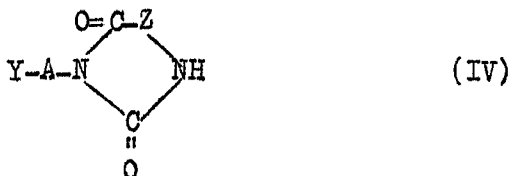
X significa un radical convertible en el grupo 1,2-epoxietílico, este radical en el grupo epoxietílico.

30. Un radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es sobre todo un radical hidroxihalogenetílico que lleva



ce reaccionar con una epihalogenhidrina (principalmente, epí-clorohidrina), en presencia de un catalizador, como, en parti-cular, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o un hidróxido amónico cuaternario.

5. Los compuestos de la fórmula III pueden obtenerse ha-ciendo reaccionar un compuesto de la fórmula IV

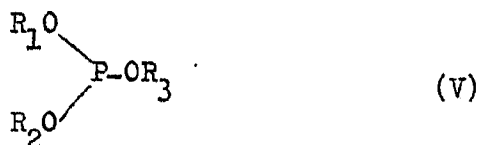


10.

en la que

Y significa cloro o bromo,
con un fosfito de trialquilo de la fórmula V

15.



en la que

R₃ significa un grupo alquílico o alquénfilico,
eventualmente substituído.

20.

Para la transformación, que corresponde a una reac-ción de Michaelis-Arbusow, de ordinario se calienta la mezcla durante varias horas a más de 100°C (de preferencia, 120 a 160° C), con lo que se destila R Y, es decir, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de butilo o 1,2-dicloroe-tano.

25.

Los compuestos de la fórmula IV se obtienen por reac-ción de las respectivas hidantoínas o los respectivos dihidroura-cilos, que están insubstituidos en la posición 3, con un com-puesto de la fórmula VI

30.



421343 . 1 DIC. 1973

en la que

- Hal significa cloro o bromo, en presencia de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, como álcalis o sales fuertemente básicas (por ejemplo, carbonato sódico). Compuestos de la fórmula VI son, por ejemplo, el
5. beta,beta'-dicloroetano o el éter beta,beta'-diclorodietílico.

Los productos de este invento son sustancias líquidas hasta viscosas, que en estado puro aparecen incoloras. Se las puede purificar por destilación en vacío.

10. Las nuevas sustancias tienen excelente aptitud como aditivos incombustibilizantes o ignífugos para las resinas epoxídicas usuales. Tienen además la mayoría de las veces la ventaja de su escasa viscosidad, de lo que resulta al mismo tiempo cierta acción como diluentes reactivos.
15. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso.

EJEMPLOS

1. 1-glicidil-3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína
a) 3-(beta-cloroetil)-5,5-dimetil-hidantoína

20. Se hace reaccionar durante 18 horas y 20 minutos una mezcla de 1664 g de 5,5-dimetil-hidantoína (13 moles), 897 g de carbonato potásico anhidro (6,5 moles), 5148 g de 1,2-dicloroetano (52 moles) y 1485 cc de dimetilformamida, a temperatura interna de 90° C a 100° C (temperatura externa: 155° C), mientras
25. se excluye constantemente, por destilación azeotrópica en circuitos, el agua de reacción que se va originando. Agua de reacción desdoblada: 110 g (94,0 % de la teoría). A continuación se separa de la mezcla reaccional todavía caliente, por filtración, el cloruro potásico originado y se seca el filtrado en el evaporador giratorio, a 100° C y 10⁻¹ Torr, hasta la constancia del
30. peso.

421343

11



Se obtienen 2385 g (96,2 % de la teoría) de una sustancia límpida, parda y muy viscosa.

Destilando el producto bruto a 0,1-0,2 Torr. y 146-149° C, resultan 2068,3 g de producto puro (83,4 % de la teoría). Una muestra recristalizada de metanol funde a 95,8-96,2° C y tiene los datos analíticos siguientes:

	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
	44,13 % de C	44,10 % de C
	5,91 % de H	5,82 % de H
10.	14,67 % de N	14,70 % de N
	18,54 % de Cl	18,60 % de Cl

b) 3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína

Se hace reaccionar a 120° C (temperatura del baño: 180° C) una mezcla de 381,3 g de 3-(2'-cloroetil)-5,5-dimetil-hidantoína (2,0 moles) y 322,6 g de fosfito de trimetilo (2,6 moles). El cloruro de metilo que se origina durante la reacción se condensa a -80° C en un colector refrigerador, para vigilar el curso de la reacción. Esta queda terminada al cabo de 39 horas, momento en que la temperatura interna ha subido hasta 190° C, y se obtienen 96,7 g de cloruro de metilo (95,7 % de la teoría). Se eliminan del producto de la reacción, a 110° C y en vacío de chorro de agua, las porciones fácilmente volátiles y a continuación se seca el producto a 10⁻¹ Torr. y 105° C hasta la constancia del peso.

25. Se obtienen 490 g de un producto bruto amarillento, límpido y muy viscoso (92,7 % de la teoría), que presenta los datos analíticos siguientes: 9,80 % de fósforo \leq 0,2 % de cloro.

30. Un producto bruto purificado por destilación en tubo de bolas (a 140-160° C de temperatura externa y 10⁻¹ Torr) y cristalización consecutiva en acetato de etilo funde a 101,2-102,6° C.

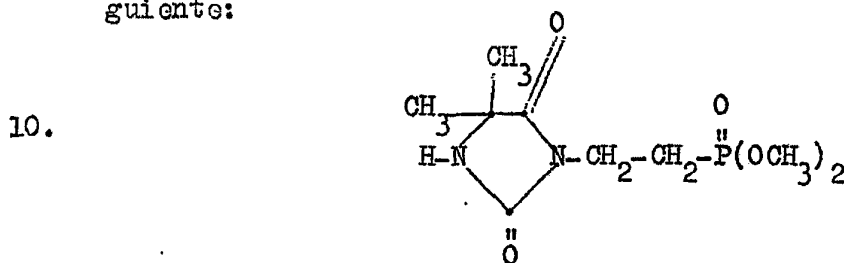
421343¹¹



Análisis elemental:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	40,93 % de C	40,91 % de C
	6,72 % de H	6,49 % de H
5.	10,54 % de N	10,60 % de N
	11,75 % de P	11,72 % de P

El espectro H-NMR concuerda con la estructura siguiente:



c) 1-glicidil-3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína

15. Se agita a 118° C durante 100 minutos una mezcla de 132,1 g de 3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína (0,5 moles), 463 g de epíclorohidrina (5,0 moles) y 0,5 g de cloruro de tetrametilamonio. A continuación se enfría la mezcla hasta 60° C y, con agitación enérgica y en vacío de chorro de agua,
20. se instilan en el curso de 3 horas 44 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % (0,55 moles), mientras se elimina continuamente, por destilación azeotrópica en circuito, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Para completar la reacción, después de la instilación se prosigue destilando por 30 minutos
25. todavía y a continuación se enfría la mezcla hasta 20° C, se la filtra para separar la sal común precipitada y se concentra la solución epíclorohidrílica en el evaporador giratorio, en vacío de chorro de agua. Luego se seca el producto a 100° C y 10⁻¹ Torr, hasta la constancia del peso.
30. Se obtienen 143,3 g (89,5 % de la teoría) de una resina amarilla, límpida y viscosa, cuyo contenido de epóxido es de 3,07 equivalentes epoxídicos por kg (98,4 % de la teoría).



El producto contiene 0,8 de cloro y 7,54 % de fósforo (en teoría, 9,67 % de P).

2. 1-glicidil-3-(dietoxifosfono-n-butil)-5,5-dimetil-hidantoína

5. a) 3-(4-clorobutil)-5,5-dimetil-hidantoína

Se hace reaccionar de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, a), durante 8 horas y a 138-141° C de temperatura interna (temperatura externa: 200° C), una mezcla de 538 g de 5,5-dimetil-hidantoína (4,2 moles), 290 g de carbonato potásico anhídrido (2,1 moles) y 2130 g de 1,4-diclorobutano (16,67 moles). La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1, a), y se obtienen 830,9 g (90,5 % de la teoría) de un producto bruto viscoso y de color pardo, que se purifica por destilación en vacío (punto de ebullición: 151°-153° C a 0,2) y recristalización consecutiva en éter dietílico. El producto bruto funde a 154,4°-156,3° C.

Datos analíticos:

	<u>hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
	49,26 % de C	49,43 % de C
	7,02 % de H	6,91 % de H
20.	13,1 % de N	12,81 % de N
	15,72 % de Cl	16,21 % de Cl.

b) 3-(dietoxifosfono-n-butil)-5,5-dimetil-hidantoína

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1, b), 43,9 g de 3-(4-cloro-n-butil)-5,5-dimetil-hidantoína (0,2 moles) y 39,9 g de fosfito de trietilo, durante 31 horas y a temperatura de 163-205° C (temperatura del baño: 184° a 220° C), con lo cual se desdobra cloruro de etilo. Elaborando la mezcla como en el Ejemplo 1, b), se obtienen 60,1 g (93,9% de la teoría) de una sustancia límpida amarilla y viscosa.

Datos analíticos: 8,95 % de P < 0,3 % de cloro.

421343



Mediante destilación en tubo de bolas (temperatura externa: 140°-160° C y 0,03 Torr.) se obtiene un destilado límpido, incoloro y viscoso, que presenta los datos analíticos siguientes:

5. Análisis elemental:

hallado:

48,69 % de C

7,74 % de H

8,97 % de N

9,47 % de P

calculado:

48,74 % de C

7,87 % de H

8,75 % de N

9,67 % de P

10.

c) 1-glicidil-3-(dietoxifosfono-n-butil)-5,5-dimetil-
hidantoína

15. Procediendo como en el Ejemplo 1, c), se agitan a 115°-118° C, durante 90 minutos, 48,1 g de 3-(dietoxifosfono-n-butil)-5,5-dimetil-hidantoína (0,15 moles), 139 g de epiclorohidrina (1,5 moles) y 0,15 g de cloruro de tetrametilamonio. A continuación se enfría la solución hasta 60° C y se le instilan, en el curso de 3 horas, 13,2 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. El agua se excluye constantemente por destilación azeotrópica en circuito. Al cabo de 30 minutos más, queda terminada la reacción y se procede a la elaboración final de la misma manera que en el Ejemplo 1, c). Se obtienen 38,4 g de una resina límpida, amarilla y viscosa (68 % de la teoría), cuyo contenido de epóxido es de 2,62 equivalentes epoxídicos por kg (98,8 % de la teoría). Una destilación en tubo de bolas y con vacío (temperatura externa: 156°-160° C 0,02 Torr.) da un destilado límpido, incoloro y viscoso, con un contenido de epóxido de 2,66 equivalentes epoxídicos por kg (98,5 % de la teoría).

Análisis elemental:

30.

hallado:

50,80 % de C

7,74 % de H

7,68 % de N

calculado:

51,06 % de C

7,77 % de H

7,44 % de N



hallado:

8,31 % de P

calculado:

8,23 % de P

3. 1-glicidil-3-(dietoxifosfonoetil)-5-etil-5-metil-hidantoína

5. a) 3-(beta-cloroetil)-5-etil-5-metil-hidantoína

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, a), se someten a destilación azeotrópica en circuito, durante 25 horas y a temperatura interna de 90° C a 107° C (temperatura externa; 160° C), 284,3 g de 5-etil-5-metil-hidantoína (2,0 moles), 138,2 g de carbonato potásico anhidro (1,0 mol), 791,7 g de 1,2-dicloroetano (8,0 moles) y 230 cc de dimetilformamida. Terminada la reacción, se filtra la mezcla, todavía caliente, y se concentra el filtrado en el evaporador giratorio, a 90° C y con vacío de chorro de agua. A continuación se seca la mezcla reaccional a 90° C y 10⁻¹ Torr., hasta la constancia del peso. Se obtienen 392,5 g de un producto pardo y limpio (95,9 % de la teoría), que se purifica por destilación en vacío (punto de ebullición: 147° C a 0,2). Rendimiento puro: 327,3 g (80 % de la teoría). Una muestra recristalizada de éter dietílico funde a 58,0° C-59,0° C.

Datos analíticos:

hallado:

47,23 % de C

6,56 % de H

13,61 % de N

17,36 % de Cl

calculado:

46,95 % de C

6,40 % de H

13,59 % de N

17,32 % de Cl

b) 3-(dietoxifosfonoetil)-5-etil-5-metil-hidantoína

A temperatura de 161° C a 182° C se hacen reaccionar, de manera análoga a la del Ejemplo 1, a), 102,3 g de 3-(2-cloroetil)-5-etil-5-metil-hidantoína (0,5 moles) y 99,8 g de fosfito de trietilo (0,6 moles). Elaborando la mezcla reaccional como en el Ejemplo 1, a), se obtienen 127 g de una subs-

421343



tancia viscosa, límpida y de color amarillo claro (83 % de la teoría). Mediante destilación en tubo de bolas (temperatura externa: 148° C a 160° C; 0,04 Torr), se obtiene un destilado viscoso e incoloro, que presenta los datos analíticos siguientes:

5. Análisis elemental:

<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
47,15 % de C	47,06 % de C
7,79 % de H	7,57 % de H
9,22 % de N	9,15 % de N
10,04 % de P	10,11 % de P

10.

c) 1-glicidil-3-(dietoxifosfonoetil)-5-etil-5-metil-hidantoína

Se agitan a 115°-119° C, durante 90 minutos, 61,2 g de 3-(dietoxifosfonoetil)-5-etil-5-metil-hidantoína (0,2 moles), 277,5 g de epíclorohidrina (3,0 moles) y 0,2 g de cloruro de tetrametilamonio. A continuación se enfría hasta 60° C la mezcla y, agitando y en vacío de chorro de agua, se le instilan en el curso de 4 horas 17,6 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. EL agua existente en la mezcla se excluye, de manera análoga a la del Ejemplo 1, c), por destilación aceotrópica en circuito. Con la elaboración final como en el Ejemplo 1, c), se obtienen 65,7 g de una resina amarilla, límpida y viscosa (90,6 % de la teoría), con un contenido de epóxido de 2,71 equivalentes epoxídicos por kg (96,7 % de la teoría). El producto contiene 0,65 % de cloro y 6,72 % de fósforo.

20.

25.

4. Eter beta-(dietoxifosfono)-beta'-(1-glicidil-5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico

a) 3-(3-oxi-5-cloro-pentil)-5,5-dimetil-hidantoína

Se someten a destilación aceotrópica en circuito, a 121°-152° C de temperatura interna (temperatura externa: 170° C) y durante 6 horas y 20 minutos, 640 g de 5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico

30.

421343



- toína (5,0 moles), 345,5 g de carbonato potásico anhidro (2,5 moles) y 2860 g de éter beta,beta'-diclorodietílico (20,0 moles). Efectuando la elaboración final como en el Ejemplo 1, a), se obtienen 994 g de un producto bruto viscoso y de color pardo
5. (84,7 % de la teoría). Mediante destilación en vacío y recristalización consecutiva en éter dietílico, se obtiene el éter beta-cloro-beta'-(5,5-dimetil-hidantoinil-3)-dietílico (ó 3-(3-oxa-5-cloro-pentil)-5,5-dimetil-hidantoína), puro, con puntos de fusión de 55,4^o C a 57,4^o C.
10. Análisis elemental:
- | <u>hallado:</u> | <u>calculado:</u> |
|-----------------|-------------------|
| 45,99 % de C | 46,06 % de C |
| 6,41 % de H | 6,44 % de H |
| 11,73 % de N | 11,94 % de N |
| 14,92 % de Cl | 15,11 % de Cl |
- 15.

b) Éter beta-(dimetoxifosfona)-beta'-(5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico

- Se hacen reaccionar a temperatura de baño de 120^o C a 189^o C, durante 48 horas y 25 minutos, 70,4 g de éter beta-cloro-beta'-(5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico (0,3 moles) y 48,4 g de fosfito de trimetilo. La reacción queda terminada al cabo de 48 horas y 25 minutos y se desdoblan 14,9 g de cloruro de metilo (98,3 % de la teoría). Efectuando la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 1, b), se obtienen 84,3 g de un producto límpido, amarillo y viscoso (91,1 % de la teoría), con los datos analíticos siguientes: 8,70 % de fósforo y <0,3 % de cloro.
- 20.
- 25.

c) Éter beta-(dimetoxifosfona)-beta'-(1-glicidil-5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico

- Se agitan a 116^o-118^o C, durante 90 minutos, 67,0 g de éter beta-(dimetoxifosfona)-beta'-(5,5-dimetil-hidantoin-3-il)-dietílico (0,217 moles), 201 g de epiclorohidrina (2,17
- 30.



moles) y 0,2 g de cloruro de tetrametilamonio. A continuación se enfría hasta 60° C, se instilan en el curso de 3 horas y 15 minutos 19 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % y se excluye el agua mediante destilación aceotrópica en circuito.

5. Procediendo a la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 1, c), se obtienen 48 g de una resina amarilla y viscosa (60,7 % de la teoría), cuyo contenido de epóxido es de 2,47 equivalentes epoxídicos por kg (90,2 % de la teoría). Contenido de fósforo: 6,8 %.

10. 5. 1-glicidil-3-(dietoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína

a) 3-(dietoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína

- A temperatura de 162° a 188° C, se agitan 704,1 g (3,0 moles) de 3-(2-cloroetil)-5,5-dimetil-hidantoína (preparada según el Ejemplo 1, a) y 598,5 g de fosfito de trietilo. El desdoblamiento de cloruro de etilo queda terminado al cabo de 22 horas y 20 minutos y se procede a la elaboración final del producto de la reacción de manera análoga a la del Ejemplo 1, b). Se obtienen 849,8 g de una sustancia amarilla, límpida y viscosa (98,0 % de la teoría), cuyo contenido de fósforo es de 8,6 %.

20.

b) 1-glicidil-3-(dietoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína

- Se agita a 105° C durante 105 minutos una mezcla de 146,1 g de 3-(dietoxifosfonoetil)-5,5-dimetil-hidantoína (0,5 moles), 694 g de epiclorohidrina (7,5 moles) y 0,5 g de cloruro de tetrametilamonio. Procediendo como en el Ejemplo 1, c), se instilan a 60° C, en el curso de 3 horas, 44 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. La elaboración final según el Ejemplo 1, c), da 157 g de una resina amarilla y límpida (90,2 % de la teoría), con 2,74 equivalentes de epóxido por kg (95,5 % de la teoría y un contenido de 6,13 % de fósforo.

25.

30.

6. 1-glicidil-3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-pentameten-
hidantoina

a) 3-(beta-cloroetil)-5,5-pentameten-hidantoina

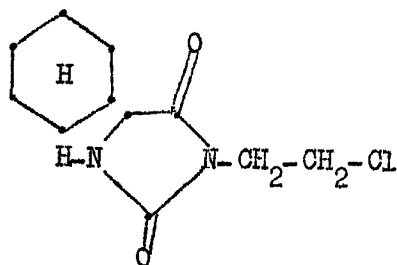
5. De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, a),
se hacen reaccionar 336,4 g de 5,5-pentameten-hidantoina
(2,0 moles), 138,2 g de carbonato potásico anhidro (1,0 mol),
791,7 g de 1,2-dicloroetano (8,0 moles) y 300 cc de dimetilfor-
mida. Después de 21 3/4 horas de reacción a temperatura in-
terna de 101° C a 117° C (temperatura externa: 160° C) queda
10. terminada la reacción y se filtra la mezcla reaccional todavía
caliente. El filtrado se elabora de manera análoga a la del
Ejemplo 1, a). Se obtienen 460,8 g de un producto cristalino y
pardusco (99,86 % de la teoría), con punto de fusión de 154° C
a 156,4° C. Mediante recristalización del producto bruto en to-
lueno en la proporción de 1:1,6, se obtiene el compuesto puro
15. con 86 % de rendimiento y punto de fusión de 156° a 158° C.

Análisis elemental:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	51,83 % de C	52,06 % de C
20.	6,67 % de H	6,55 % de H
	12,27 % de N	12,14 % de N
	15,11 % de Cl	15,37 % de Cl

El espectro 60 Mc H-NMR es compatible con la estruc-
tura siguiente:

25.



30.

421343



b) 3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-pentametilén-hidantoína

5. A 69,3 g de 3-(beta-cloroetil)-5,5-pentametilén-hidantoína (0,3 moles) se añaden a gotas, a 165º-170º C y en el curso de 115 minutos, 48,4 g de fosfito de trimetilo (0,39 moles). Al cabo de 20 horas y 45 minutos queda terminado el desdoblamiento de cloruro de metilo. Se elabora la mezcla reaccional tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, b), y se obtienen 84,3 g de un producto sólido y amarillo (92,3 % de la teoría), con un contenido de 8,93 de fósforo y < 0,3 % de cloro.

10.

c) 1-glicidil-3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-pentametilén-hidantoína

15. Se agitan a 116º-120º C, durante 90 minutos, 60,8 g de 3-(dimetoxifosfonoetil)-5,5-pentametilén-hidantoína (0,2 moles), 277,5 g de epíclorohidrina (3,0 moles) y 0,2 g de cloruro de tetrametilamonio. A continuación se enfría hasta 60º C y se instilan, de manera análoga a la del Ejemplo 1, c), y en el curso de 3 horas, 17,6 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Con la elaboración final como en el Ejemplo 1, c), se obtienen 54,3 g de una resina parda, límpida y viscosa (75 % de la teoría), con un contenido de epóxido de 1,84 equivalentes epoxídicos por kg.

20.

EJEMPLOS DE EMPLEO

=====

I.

25. Con una mezcla que contiene 2,41 % de fósforo, constituida por 120 partes del producto preparado según el Ejemplo 1, 143 partes de anhídrido hexahidroftálico y 143 partes de un compuesto triglicídilico preparado técnicamente a partir de 1,3-bis-(5',5'-dimetil-hidantoin-3-il)-propan-ol con 6,1 equivalentes de epóxido por kg, se forma a 100º C un líquido límpido y homogéneo, el cual se cuele en un molde de

30.



aluminio caldeado previamente.

El endurecimiento se efectúa en 2 horas a 120° C + 16 horas a 150° C. Se obtienen cuerpos moldeados de las propiedades siguientes:

- 5. Combustibilidad (CTM 20⁺): grado 1/2"
- Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN): 130° C
- Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105): 11,0-14,0 cm kg/cm²
- 10. Resistencia a la flexión (VSM 77103): 10,5-15,8 kg/mm²
- Doblamiento: 4,6 mm
- Absorción de agua (4 días a 20° C): 1,55 %.

15. ⁺CTM 20: Descripción de la prueba:

Una varilla normal DIN (120 x 15 x 10 mm), hecha de la materia sintética en examen, se sujeta horizontalmente y se somete durante un minuto a la llama de un mechero Bunsen alimentado con gas del alumbrado e inclinado en 45° (abertura del mechero: 9 mm; altura de la llama con el mechero vertical: 10 cm), de modo que la cara de 15 mm de anchura que tiene la varilla de prueba se halle 3 cm por encima del borde superior del mechero y la cara frontal se halle horizontalmente a 1 cm del borde inferior del mechero.

25. = . =

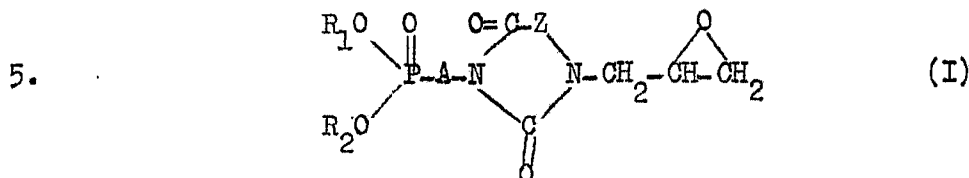
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 18031/72 del 30. 12 de Diciembre de 1972.

B

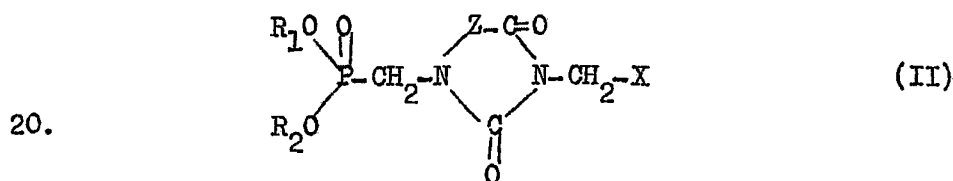


1.- Procedimiento para la preparación de ureidos provistos de grupos de fósforo y glicidílico, de la fórmula



en la que

- Z significa un radical divalente desnitrogenado, necesario para completar un anillo pentagonal o hexagonal;
10. A significa un grupo alquilénico de 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno; y
- R₁ y R₂ significan cada uno un grupo de alquilo o alquenilo, el cual puede estar substituido, o forman juntos
15. un grupo de alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, caracterizado por convertirse, en compuestos de la fórmula II



donde

- X significa un radical convertible en el grupo 1,2-epoxietílico, este radical en el grupo epoxietílico.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de la fórmula II en los que X significa un grupo de 2-halogen-1-hidroxi-etilo.

30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de agentes des-



dobladores de haluro de hidrógeno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse compuestos de la fórmula II en los que
X significa un grupo de etileno y por efectuarse la reacción

5. con percompuestos.

5.- Procedimiento para la preparación de ureidos pro-
vistos de grupos de fósforo y glicídilo.

Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 11 de Diciembre de 1973

p.a.

JAIME ISERN
P. R.

Firmado: FELIPE PRIETO

mpc.