

CASE 3-9140=

2



2497

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFONOSPIROBIS-  
FENOLES", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residen  
te en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para  
la preparación de fosfonospirobisfenoles.

Compuestos fosforosos para la ignifugación de  
materiales sintéticos son ya conocidos; por ejemplo, por  
5. la patente norteamericana 3.330.888 y la patente belga nº  
773.153. Las exigencias que se imponen a los materiales  
sintéticos crecen continuamente. Por ejemplo, deben poder  
resistir temperaturas de uso cada vez más altas. Los espi-  
rocompuestos alifáticos fosforosos no suelen tener sufi -  
10. ciente resistencia térmica, por lo que existe una nece -

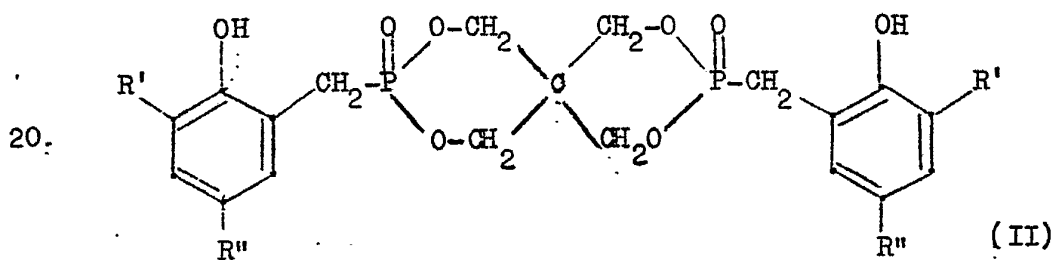
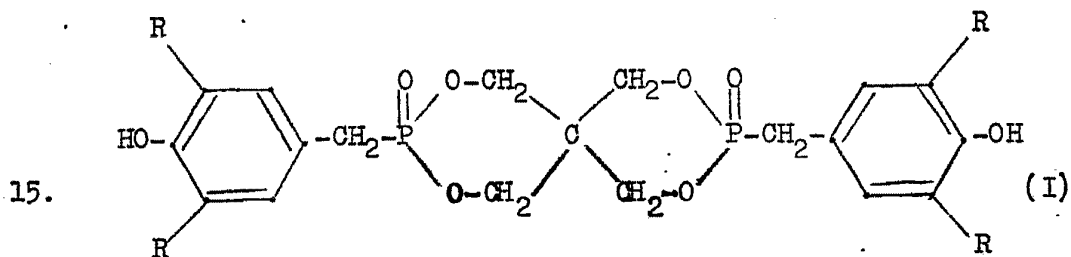


sidad de productos más estables frente a la temperatura.

Esta necesidad es la que vienen a remediar los compuestos de este invento, los cuales pueden incluirse como agentes ignifugantes en los materiales sintéticos, en el sentido

5. de poderse exponer a temperaturas más altas que los compuestos alifáticos análogos y de no perder por lo tanto sus buenas propiedades. Además de eso, son poco sensibles a la hidrólisis, mientras que los compuestos conocidos tienen propensión muy intensa a ella.

10. Los compuestos conformes a este invento corresponden a las fórmulas I y II



donde

25. R significa halógeno, metilo o etilo,  
mientras que

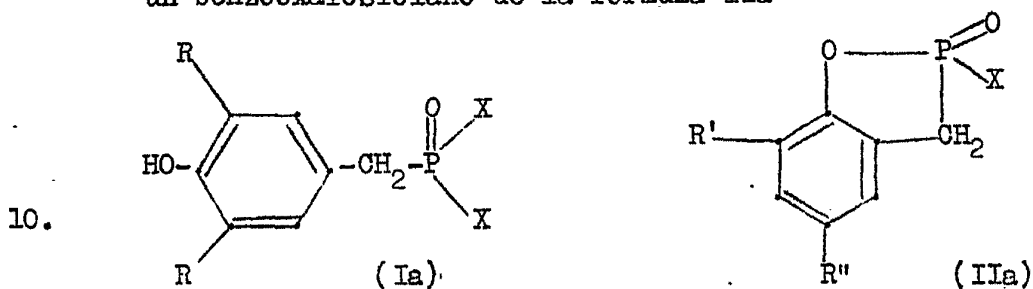
R' y R'' significan hidrógeno, halógeno, metilo o etilo.

En calidad de sustituyentes de halógeno entran



en cuenta sobre todo el cloro y el bromo. Se prefiere el grupo metílico respecto al etílico.

Para preparar los compuestos de este invento, se hace reaccionar un ácido bencilfosfónico o un compuesto de ácido bencilfosfónico de la fórmula Ia o respectivamente un benzooxafosfolano de la fórmula IIa



donde

15. X significa el grupo hidroxílico, halógeno o un grupo alcoílico de 1 a 4 átomos de carbono (en particular, el grupo metoxílico o etoxílico),

a temperaturas entre la del ambiente y 350° C y en un disolvente polar, con pentaeritrita o su derivado tetrahalogenado, en la relación molar de 2:1.

20. En el caso de que durante la reacción se produzca una transesterificación, o sea que X represente un grupo alcoílico, es conveniente añadir a la mezcla reaccional un catalizador, como, por ejemplo, trietilamina, carbonato potásico, metilato sódico, amida de litio, ácido ortofosfórico o ácido sulfúrico. La temperatura de reacción, a la que se desdobra el alcohol, se halla así entre 100 y 350° C, y de conveniencia entre 200 y 300° C.

25. La reacción puede efectuarse con presión normal, pero también con presión rebajada o aumentada.



Las reacciones en las que se desdobra haluro de hidrógeno (en particular, cloruro de hidrógeno) pueden realizarse también a temperaturas más bajas que 100° C, de conveniencia en presencia de aceptores del haluro de hidrógeno.

5.

En concepto de disolventes entran en cuenta los agentes polares que a la temperatura de reacción son todavía líquidos y que después de la reacción pueden excluirse con facilidad, como el nitrobeneno y, en particular, el sulfolano.

10.

Es posible juntar todos los componentes a la temperatura del ambiente y luego calentarlos a la temperatura necesaria para la reacción. Pero también es posible calentar a la temperatura de reacción un componente junto con el disolvente, o éste solo, y luego agregar el otro componente o respectivamente ambos componentes. Terminada la reacción, se separa por destilación el disolvente.

15.

De preferencia la concentración de la solución reaccional en compuesto de la fórmula Ia o respectivamente IIa es de 0,5 a 70 %, y en particular de 5 a 50 %.

20.

Los fosfonopirobisfenoles resultantes son sustancias incoloras, vidriosas o cristalinas, con punto de fusión elevado. La mayoría de las veces se pueden cristalizar o recristalizar a partir de alcohol.

25.

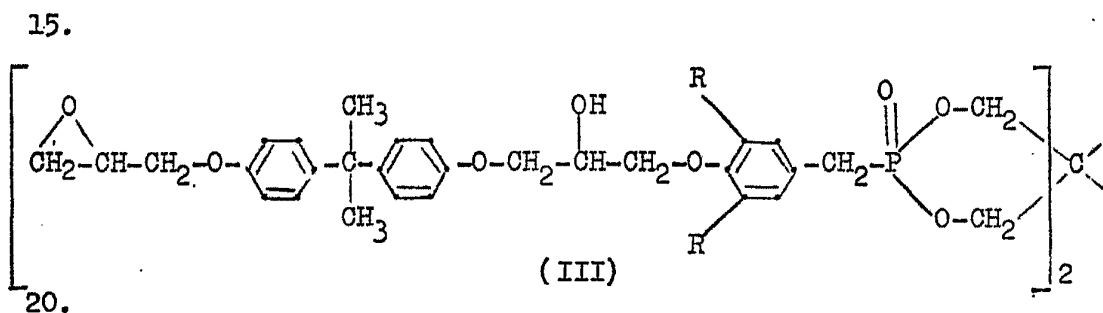
Estos compuestos son incombustibles y térmicamente muy estables. Mezclándolos a otras sustancias, se reduce considerablemente la combustibilidad de éstas. Sirven por lo tanto de materias ignifugantes en los plásticos o materiales sintéticos. Es posible añadirlos, por



ejemplo, a las resinas epoxídicas, después de lo cual se endurecen éstas.

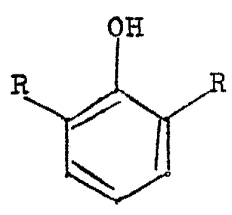
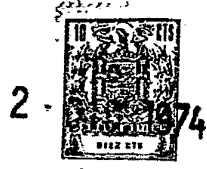
Como que cada molécula de los nuevos compuestos presenta dos grupos de hidroxilo fenólicos son posibles

5. también otras formas de empleo: se pueden glicidilar los compuestos y a continuación endurecer éstos, eventualmente en presencia de otros poliepóxidos, con los endurecedores corrientes para las resinas epoxídicas, formando materia - les sintéticos. Pero también pueden servir para preparar
10. una resina de avance, haciendo reaccionar, por ejemplo, 1 mol de un compuesto de la fórmula I o II con 2 moles de un éter diglicídílico de bisfenol A, con lo cual se origina principalmente un compuesto de la fórmula III:

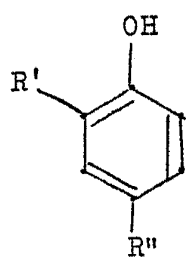


Los ésteres de ácido bencilfosfónico de la fórmula Ia y los benzoxafosfolanos de la fórmula IIa pueden prepararse de la manera siguiente :

25. A partir de los fenoles de las fórmulas Ic y IIc :



(Ic)

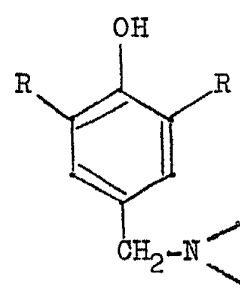


(IIc)

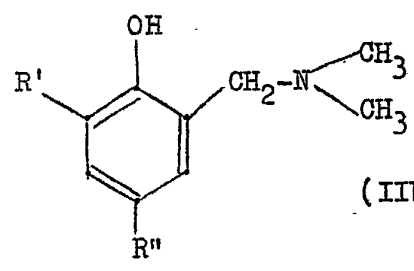
5.

se forman de manera conocida, por reacción con soluciones acuosas de formaldehído y dimetilamina, con desdoblamiento de agua, las bases Mannich respectivas, de las fórmulas Ib y IIb:

10.



(Ib)



(IIb)

15.

Estas bases Mannich se fosforilan con fosfito de trialquilo (por ejemplo. fosfito de trimetilo) para formar los compuestos de las fórmulas Ia y IIa, procediendo por ejemplo, de la manera siguiente :

20.

Se calienta a la temperatura de reflujo la base Mannich junto con fosfito de trimetilo en dioxano o dioxano / 1,3-xileno como disolvente. Al cabo de algún tiempo empieza la fosforilación. El curso de la reacción puede seguirse por captación y neutralización de la cantidad de amina desdoblada.

25.

Al final del desdoblamiento de amina, se filtra la mezcla para separarla de la sal precipitada y se concentra el filtrado.

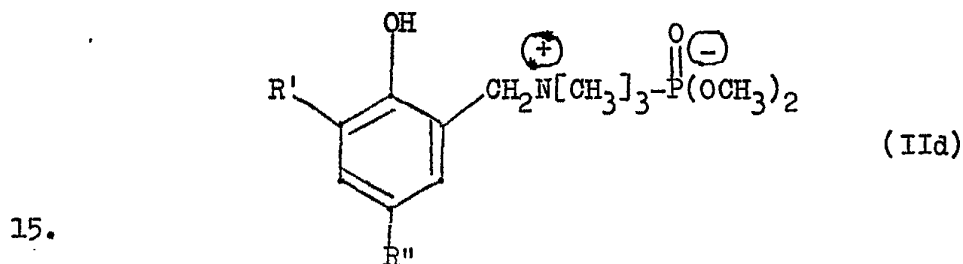
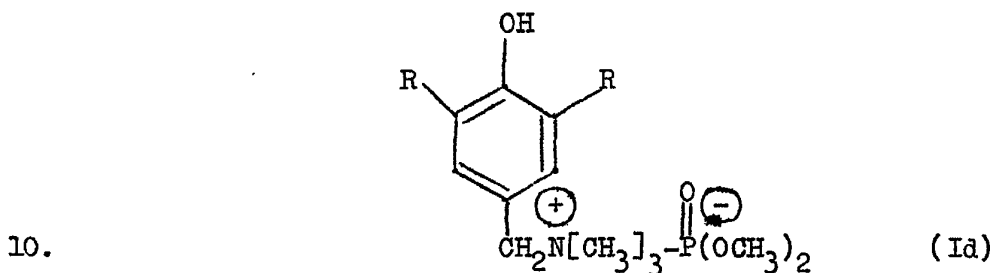
Durante la concentración, en el caso de un fosfato cristalino, se precipita la substancia; ésta puede



ser todavía purificada suplementariamente mediante re-  
talización.

En el caso de un fosfonato líquido, se destila  
el residuo en alto vacío.

5. La sal de la fórmula Id o IIa



que se forma como producto secundario durante la fosforila-  
ción se puede descomponer térmicamente a 250 - 450° C, con  
desdoblamiento de amina. A continuación se somete todavía  
20. el producto bruto a destilación fraccionada en alto vacío.

Por el procedimiento de este invento se obtienen  
los fosfonopirobisfenoles de las fórmulas I y II con ren-  
dimiento asombrosamente bueno. Antes habría cabido esperar  
una transesterificación completamente desordenada, irre-  
25. gular e incontrolable del fosfonato con la pentaeritrita.  
Sorprendente es también el desdoblamiento de los fosfola-  
nos, con formación espiro igualmente ordenada, y asimismo  
la circunstancia de que los grupos de hidroxilo fenólicos  
no contraen ningún enlace de éter.



EJEMPLO 1

a) Preparacion de éster dimetílico de ácido (4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-fosfónico.

5. Se disuelven en 1,5 litros de 1.4-dioxano 270 g (1,5 moles) de (4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-dimetilamina (o sea de la base Mannich del 2,6-dimetilfenol) y 223 g (1,8 moles) de fosfito de trimetilo. A continuación se calienta a la temperatura de reflujo del dioxano.

10. El desdoblamiento de amina empieza al cabo de algún tiempo, y para mejor excluir la trimetilamina de la mezcla reaccional se hace pasar sobre ella una corriente moderada, pero constante, de nitrógeno. La mezcla gaseosa de nitrógeno y amina puede hacerse pasar, por ejemplo, por una solución de  $H_2SO_4$  10 N y determinarse así el grado de transformación.

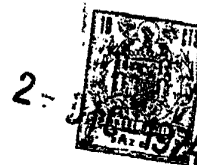
15. Terminado el desdoblamiento de amina, se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente, se la filtra para separar la sal precipitada y se la concentra.

20. El fosfonato se precipita hacia el final de la concentración, es separado por filtración y, si es preciso, recristalizado de dioxano.

La sal puede descomponerse térmicamente a unos 300 a 400° C, en alto vacío, y a continuación purificarse por recristalización.

25. El éster de ácido fosfórico recristalizado, puro, tiene un punto de fusión de 108 a 109° C y el análisis elemental da :

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 54,0 % | hall. | 53,7 % |
| H calc. | 7,1 %  | hall. | 7,0 %  |

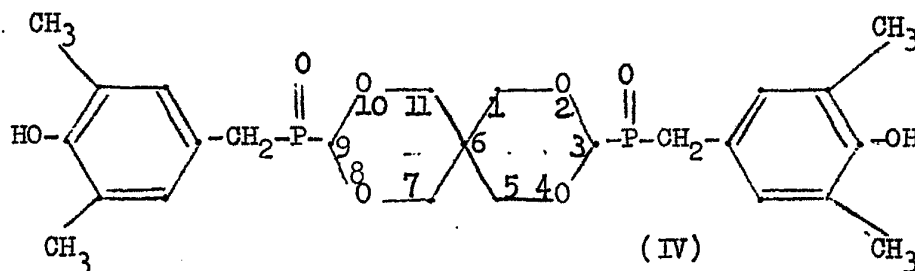


P calc. 12,7 % hall. 12,8 %

La resonancia nuclear de los protones concuerda con la designación química indicada en el título.

b) Preparación del fosfonospirobisfenol de la fórmula IV

5.



10.

3,9-di-[4-hidroxi-3,5-dimetil]-bencil-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfono-espiro(5,5)-undecano.

Se depositan en 500 cc de sulfolano, como disolvente, 48,8 g (0,2 moles) de éster dimetílico del ácido (4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-fosfórico y 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita y se calienta a unos 250 - 280° C de temperatura interna mientras se destila constantemente el metanol formado por la transesterificación.

15.

Al final de la reacción se destila en alto vacío el sulfolano, con lo que queda una masa muy friable, que se solidifica en forma vidriosa.

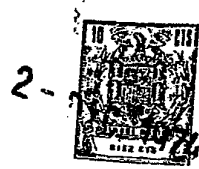
20.

Este producto bruto se cristaliza a partir del etanol. El producto recristalizado, puro, tiene un punto de fusión de 214-215° C y el análisis elemental da :

25.

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 55,6 % | hall. | 55,3 % |
| H calc. | 6,1 %  | hall. | 6,2 %  |
| P calc. | 12,5 % | hall. | 12,4 % |

La resonancia nuclear de los protones es compatible con la fórmula IV. En el caso de que se añada 1 g



de  $K_2CO_3$  como catalizador a la mezcla reaccional, se obtiene el mismo producto. Este compuesto, incombustible, puede incluirse en los plásticos por mezcla en los respectivos productos previos o transformarse por glicidilación en productos intermediarios para materiales sintéticos.

EJEMPLO 2

a) Preparación de éster dimetilico de ácido (4-hidroxí-3,5-dicloro-bencil)-fosfónico.

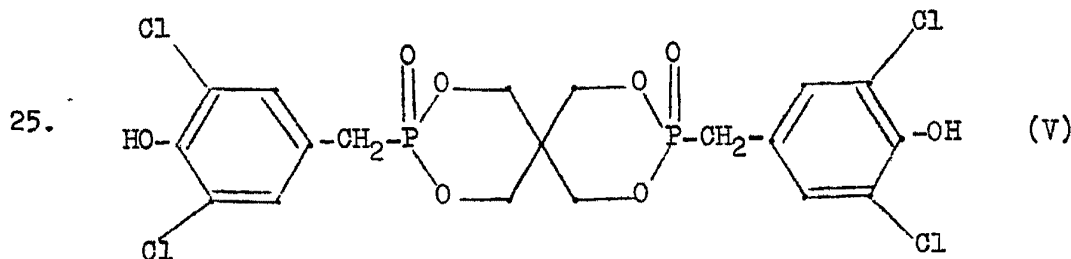
Se hacen reaccionar tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, a), 310 g (1,5 moles) de (4-hidroxí-3,5-dicloro-bencil)-dimetilamina (o sea de la base Mannich del 2,6-diclorofenol) y 223 g (1,8 moles) de fosfito de trimetilo.

El éster de ácido fosfónico recristalizado, puro, tiene un punto de fusión de 138-139° C y el análisis elemental da :

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 37,9 % | hall. | 38,0 % |
| H calc. | 3,9 %  | hall. | 3,9 %  |
| P calc. | 10,9 % | hall. | 10,7 % |

La resonancia nuclear de los protones concuerda con la estructura indicada en el título.

b) Preparación del fosfonospirobisfenol de la fórmula V





De la misma manera que en el Ejemplo 1, b), se hacen reaccionar 57,0 g (0,2 moles) de éster dimetilico de ácido (4-hidroxi-3,5-dicloro-bencil)-fosfórico y 13,6 g de (0,1 mol) de pentaeritrita.

5. Se obtiene una substancia vidriosa. El análisis elemental da:

|   |       |        |       |        |
|---|-------|--------|-------|--------|
| O | calc. | 39,5 % | hall. | 39,2 % |
| H | calc. | 3,1 %  | hall. | 3,7 %  |
| P | calc. | 10,7 % | hall. | 10,0 % |

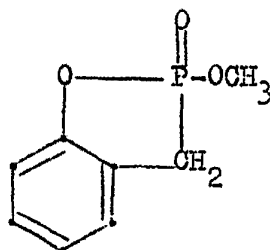
El espectro NMR es compatible con la fórmula V.

10.

EJEMPLO 3

a) Preparación de 2-metoxi-2-oxo-benzo(d)-1,2-oxa-fosfolano de la fórmula VIa:

15.



(VIa)

20. Se disuelven en 1,5 litros de 1,4-dioxano 226,8 g (1,5 moles) de 2-hidroxi-bencildimetilamina y 223 g (1,8 moles) de fosfito de trimetilo y se calienta la solución a la temperatura de reflujo del dioxano. El desdoblamiento de amina empieza al cabo de algún tiempo, y para excluir mejor la trimetilamina se hace pasar sobre la mezcla reaccional una corriente moderada, pero constante, de nitrógeno. La mezcla gaseosa de nitrógeno y amina puede hacerse pasar, por ejemplo por una solución 10 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con lo que se determina el grado de transformación.

25.

Al final del desdoblamiento de amina se enfría



la mezcla hasta la temperatura del ambiente, se la filtra para separar la sal precipitada y se la concentra.

A continuación se somete a destilación fraccionada en alto vacío el residuo viscoso.

5. La sal puede ser descompuesta térmicamente a 300-400°C, en alto vacío y a continuación purificada por destilación fraccionada en alto vacío.

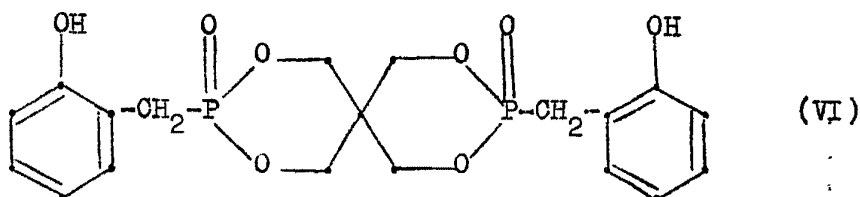
El éster de ácido fosfónico fraccionado tiene un punto de fusión de 117°C a 0,2 Torr; el análisis elemental da:

|     |         |        |       |        |
|-----|---------|--------|-------|--------|
| 10. | C calc. | 52,2 % | hall. | 52,3 % |
|     | H calc. | 4,9 %  | hall. | 5,0 %  |
|     | P calc. | 16,7 % | hall. | 16,7 % |

La resonancia nuclear de los protones concuerda con la estructura del título.

b) Preparación de fosfonospirobisfenol de la fórmula VI:

15.



20.

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, b) se hacen reaccionar 92,1 g (0,5 moles) del fosfolano con 34 g (0,25 moles) de pentaeritrita en 500 cc de sulfolano. El producto resultante, no purificado, es una masa vidriosa. El análisis elemental da:

25.

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 51,8 % | hall. | 50,2 % |
| H calc. | 5,0 %  | hall. | 5,2 %  |
| P calc. | 14,1 % | hall. | 13,3 % |

El espectro NMR concuerda con la fórmula VI

EJEMPLO 4

- a) Preparación de 2-metoxi-2-oxo-4',6'-dimetil-benzo(d)-1,2-oxa-fosfolano



Se disuelven 17,9 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-3,5-dimetil-bencildimetilamina (o sea de la base Mannich del 2,4-dimetil-fenol) y 12,4 g (0,1 mol) de fosfito de trimetilo en 100 partes de una mezcla de dioxano y 1,3-xileno

5. en la relación de 1:1 y se prosigue como en el Ejemplo 1, a). El producto resultante hierve a 120° C (0,1 Torr). El análisis elemental da :

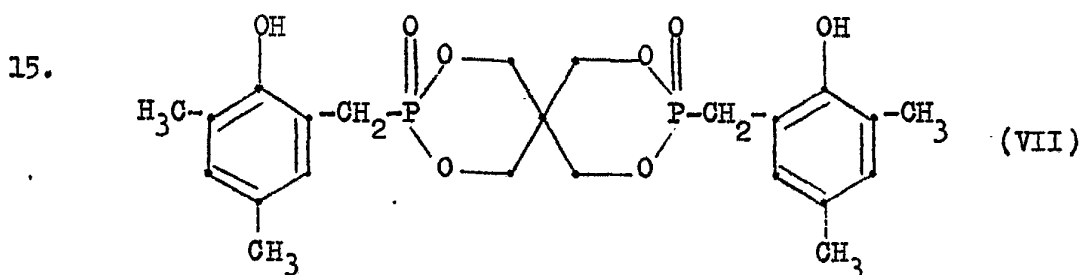
C calc. 56,6 % hall. 56,5 %

H calc. 6,2 % hall. 6,3 %

10. P calc. 14,6 % hall. 14,3 %

El espectro de resonancia nuclear concuerda con la fórmula indicada.

- b) Preparación del fosfonospirobisfenol de la fórmula VII:



20. Se depositan en 500 cc de sulfolano, como disolvente, 48,8 g (0,2 moles) del fosfolano descrito en a) y 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita y se calienta a 240-280° C de temperatura interna, mientras se destila constante - mente el metanol formado por la transesterificación.

25. Terminada la reacción, se separa el sulfolano por destilación en alto vacío, con lo que queda una masa friable, que al solidificarse se vuelve vidriosa.

Este producto se puede recrystalizar a partir de etanol. El producto recrystalizado tiene un punto de



fusión de 203-204° C y el análisis elemental da :

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 55,6 % | hall. | 55,6 % |
| H calc. | 6,1 %  | hall. | 6,3 %  |
| P calc. | 12,5 % | hall. | 12,3 % |

5. La resonancia nuclear de los protones concuerda con la fórmula VII.

EJEMPLO 5

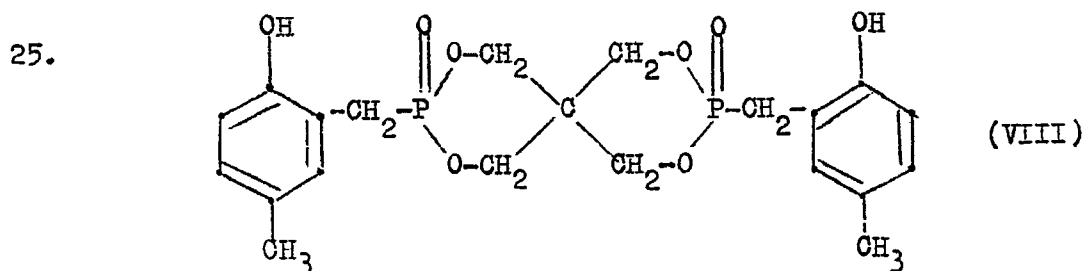
a) Preparación de 2-metoxi-2-oxo-4'-metil-benzo(d)-1,2-oxa-fosfolano.

10. Se disuelven 16,5 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-5-metil-bencildimetilamina (o sea de la base Mannich del 4-metil-fenol) y 12,4 g (0,1 mol) de fosfito de trimetilo en 100 cc de una mezcla de dioxano y 1,3-xileno en la relación 1:1 y se prosigue igual que en el Ejemplo 1, a). El producto resultante hierve a 131° C (0,2 Torr). El análisis elemental da :

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 54,6 % | hall. | 54,6 % |
| H calc. | 5,6 %  | hall. | 5,8 %  |
| P calc. | 15,6 % | hall. | 15,4 % |

20. El espectro de resonancia nuclear concuerda con la fórmula indicada antes .

b) Preparación del fosfonospirobisfenol de la fórmula VIII:





Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1, b), 39,6 g (0,2 moles) del fosfolano preparado tal como se ha descrito en a) con 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita en 500 cc de sulfolano.

5. Se recristaliza de metiletilcetona el producto bruto, que una vez recristalizado tiene un punto de fusión de 202-203° C. El análisis elemental da :

|     |         |        |       |        |
|-----|---------|--------|-------|--------|
|     | C calc. | 53,9 % | hall. | 53,8 % |
|     | H calc. | 5,6 %  | hall. | 5,5 %  |
| 10. | P calc. | 13,2 % | hall. | 13,2 % |

La resonancia nuclear de los protones concuerda con la fórmula VIII.

#### EJEMPLO 6

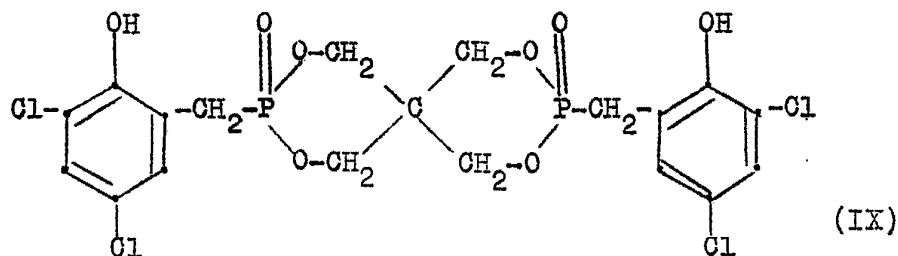
15. a) Preparación de 2-metoxi-2-oxo-4',6'-dicloro-benzo(d)-1,2-oxa-fosfolano.

Se disuelven 22,0 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-3,5-dicloro-bencildimetilamina (o sea de la base Mannich del 2,4-dicloro-fenol) y 12,4 g (0,1 mol) de fosfito de trimetilo en 100 cc de una mezcla de dioxano y 1,3-xileno en la relación de 1:1 y se prosigue tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, a). El producto resultante hierve a 170° C (0,5 Torr) y tiene un punto de fusión de 61-64° C. El análisis elemental da :

|     |         |        |       |        |
|-----|---------|--------|-------|--------|
|     | C calc. | 37,9 % | hall. | 38,1 % |
| 20. | H calc. | 2,8 %  | hall. | 3,1 %  |
| 25. | P calc. | 12,3 % | hall. | 12,2 % |

El espectro NMR concuerda con la fórmula del título

- b) Preparación del fosfonoprobisfenol de la fórmula IX:



5.

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1, b), 57,0 g (0,2 moles) del fosfolano preparado tal como se ha expuesto en a) con 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita en 500 cc de sulfolano. El producto bruto resultante se recristaliza a partir del alcohol etílico. El producto recristalizado tiene un punto de fusión de 204-205° C. El análisis elemental da :

10.

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 39,5 % | hall. | 39,3 % |
| H calc. | 3,1 %  | hall. | 3,1 %  |
| P calc. | 10,7 % | hall. | 10,8 % |

15.

La resonancia nuclear protónica concuerda con la fórmula IX.

#### EJEMPLOS DE EMPLEO

1. Preparación del éter diglicídico del fosfa-espiro-  
 20. -bisfenol descrito en el Ejemplo 1.

Se calienta a 90-100° C durante 1 1/2 horas aproximadamente 99,2 g (0,2 moles) del compuesto de la fórmula IV del Ejemplo 1, b), 1 litro de epiclorohidrina y 4 g de bromuro de tetraetilamonio; luego se enfría hasta unos 80° y se añaden en porciones 24 g de metilato sódico en el curso de una hora. Se mantiene la solución reaccional a 80-90° C durante media hora más y luego se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente.

25.

Se separa por filtración el NaCl precipitado y



se evapora la epoclorohidrina. El residuo, muy viscoso, se puede cristalizar mediante un tratamiento con isopropanol.

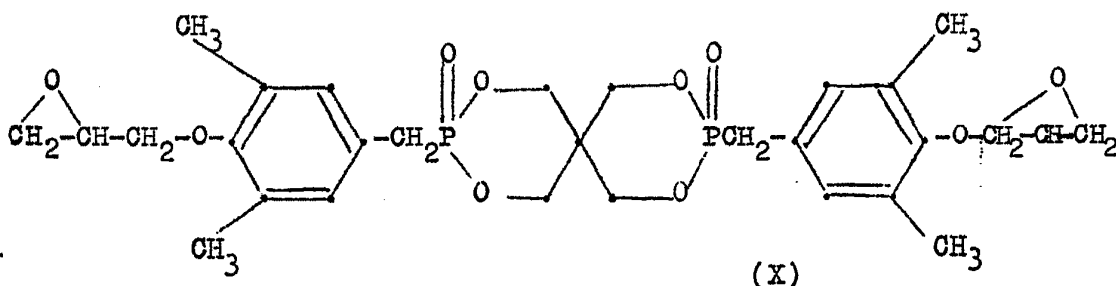
Se filtra el éter diglicidílico cristalino y se le seca. El punto de fusión del producto cristalino es de

5. 194-195° C y el análisis elemental da :

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| C calc. | 57,2 % | hall. | 57,3 % |
| H calc. | 6,3 %  | hall. | 6,4 %  |
| P calc. | 10,2 % | hall. | 10,0 % |

La resonancia nuclear protónica concuerda con la

10. fórmula X :



20. El éter glicidílico así preparado se deja endurecer normalmente con los endurecedores corrientes, solos o en mezcla con otros epóxidos.

II. Preparación de una resina de avance a base de 2 moles de éter diglicidílico de bisfenol A y 1 mol del fosfo-no-espiro-bisfenol preparado según el Ejemplo 1, b)

25. Se funden a 220° C y se hacen reaccionar 2 moles del éter diglicidílico de bisfenol A junto con 1 mol del compuesto de la fórmula IV preparado según el Ejemplo 1, b) La reacción puede seguirse por el decremento del índice de epóxido. Una vez alcanzado el grado de transformación de -



seado, se enfría la fusión. Resulta un producto que al solidificarse se vuelve vidrioso y que presenta un intervalo de reblandecimiento de 90 a 110° C aproximadamente para un contenido de epóxido de 1,6 aproximadamente (calculado, 1,7).

Este producto se deja endurecer normalmente con los endurecedores.

Cuando se añade esta resina, que de por sí es incombustible, a otras resinas, se reduce considerablemente la combustibilidad de los materiales sintéticos así preparados. Por ejemplo, el producto de 100 partes de una resina líquida a base de bisfenol A, con un peso de equivalentes de epóxido de 180-194 y una viscosidad de 8000 a 12000 centipoises (= Resina A), endurecida con 26,2 partes de p.p'-diamino-difenil-metano muestra en la prueba CTM 20 (\*) una combustibilidad de 0/ > 60").

=====  
(\*) Descripción de la prueba CTM 20 :

Una varilla según la norma DIN (120 x 15 x 10) mm) del material en examen, colgada horizontalmente, se somete durante un minuto a la llama de un mechero Bunsen alimentado con gas natural e inclinado en 45° (abertura del mechero: 9 mm; altura de la llama con el mechero puesto verticalmente: 10 cm) de modo que la superficie de 15 mm de la muestra se halle 3 cm por encima del borde superior del mechero y la superficie frontal se halle 1 cm. a distancia horizontal del borde inferior del mechero.

=====



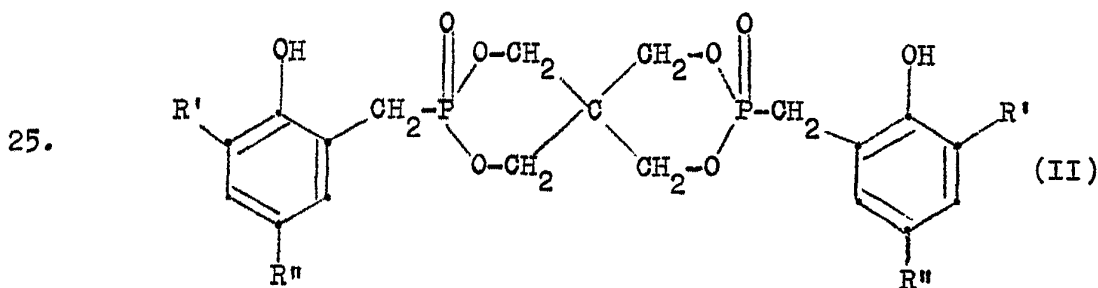
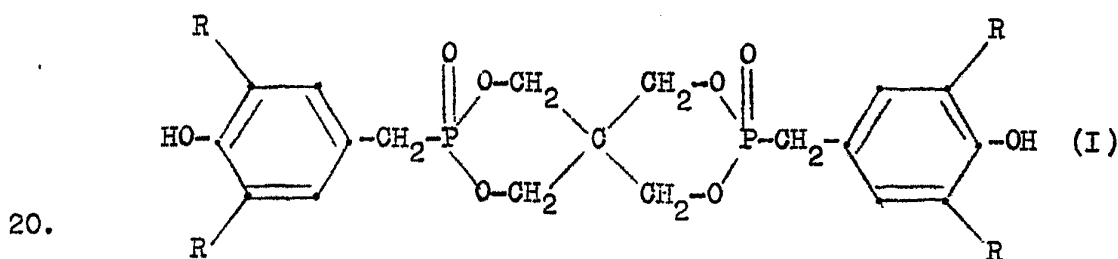
Si se endurece una mezcla de 80 partes de la resina A y 20 partes de la resina de avance del Ejemplo II con 22,6 partes del mismo endurecedor se obtiene un producto que presenta una combustibilidad de 0 / 47".

5. Si se endurece una mezcla de 60 partes de la resina A y 40 partes de la resina de avance con 18,5 partes del mismo endurecedor, se comprueba en el producto resultante una combustibilidad de 0 / 24".

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 16895/73 del 3 de diciembre de 1973.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de fosfonos pirobisfenoles, de las fórmulas generales I y II





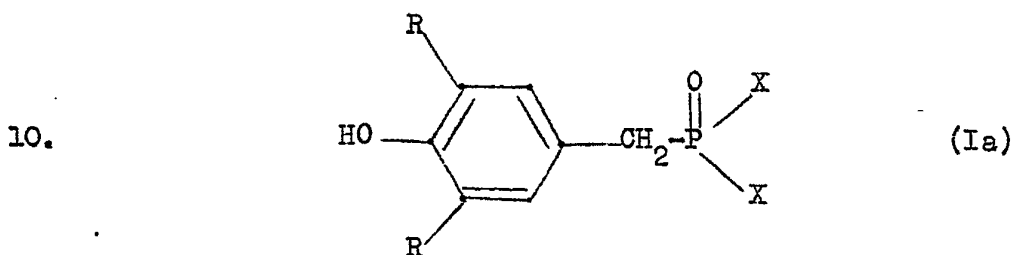
donde

R significa halógeno, metilo o etilo,  
mientras que

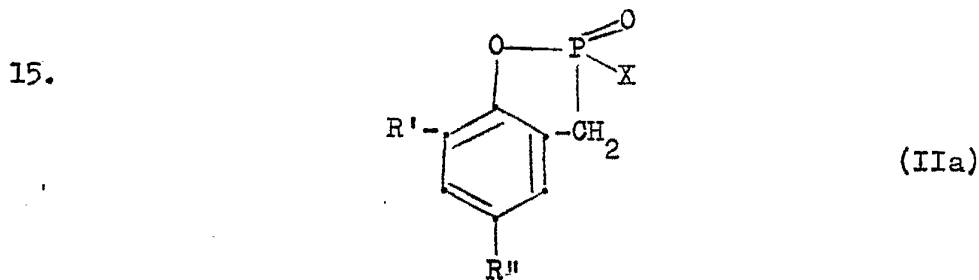
R' y R'' significan hidrógeno, halógeno, metilo o  
etilo,

5.

caracterizado por hacerse reaccionar un ácido bencilfosfónico o uno de sus compuestos de la fórmula Ia



y, respectivamente, un benzooxafosfolano de la fórmula IIa



donde

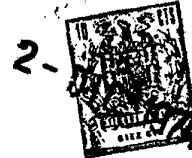
20.

X significa el grupo hidroxílico, halógeno o un grupo alcoxílico de 1 a 4 átomos de carbono,

a temperaturas entre la del ambiente y 350° C y en un disolvente polar, con pentaeritrita o el derivado tetrahalogenado de ésta, en la relación molar de 2: 1.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que X, en la fórmula Ia y, respectivamente IIa, significa el grupo de metoxilo o etoxilo y en que el éster se transesterifica con pentaeritrita en presencia



de un catalizador de la transesterificación y a temperatura entre 100 y 350° C.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la transesterificación se realiza entre 200 y 300° C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa en sulfolano como disolvente.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la concentración del compuesto de la fórmula Ia y, respectivamente, IIa es de 0,5 a 70%, y en particular de 5 a 50 %.

6.- Procedimiento para la preparación de fosfonospirobisfenoles

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de diciembre de 1974

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MCRA