

20 JUL. 1978

19 ES

11

NUMERO	464.163
FECHA DE PRESENTACION	15-11-1977

10 A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

464163

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
76/35268 77/27368	16-11-1976 7-9-1977	Francia "
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFFIADIN	
67 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ETILFOSFITO DE ALUMINIO"		
68 SOLICITANTE (S)		
PHILAGRO S.A. (PH 1976 E)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
14-20, rue Pierre Baizet, 69009 Lyon, Francia		
69 INVENTOR (ES)		
Jean ABLARD, Michel GHAZARIAN y René VIRICEL		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
DON CESAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.34-1)		

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar etilfosfito de aluminio.

El etilfosfito de aluminio ha sido descrito en las solicitudes de patente francesa 2.254.276 y 2.288.463, como materia activa de composiciones fungicidas utilizables para la protección de plantas. El interés de tal producto condujo a buscar un procedimiento industrial para fabricarlo.

Es conocido el preparar etilfosfito de aluminio por desalcoholación de un fosfito de dialcoholo mediante una sal, en particular un cloruro de aluminio.

Se ha propuesto igualmente preparar etilfosfito de aluminio según un procedimiento en dos tiempos, primero una saponificación con un hidróxido alcalino, y sobre todo sosa, del fosfito de dietilo, para obtener etilfosfito sódico, que luego se somete a una reacción de doble intercambio en presencia de una sal hidrosoluble de aluminio.

Se conoce además el preparar sales metálicas de monoésteres fosforosos con cadena de alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, por reacción, en medio anhidro y en ausencia de disolventes, de un hidróxido metálico, a una temperatura del orden de 90 a 150°C, con un fosfito de dialcoholo. De hecho, no se ha dado ninguna ilustración de este procedimiento en el caso de la preparación del etilfosfito de aluminio.

Cuando se intenta hacer reaccionar con alúmina hidratada fosfito de dietilo, que para mayor comodidad se denominará abreviadamente FDIE en la descripción que sigue, se observa que la hidrólisis solo se efectúa correctamente a partir de 150°C, y que da lugar a una pequeña

parte de fosfito de monoetilo (FME) que desempeña un papel incontestable de catalizador, de manera que se obtiene un etilfosfito de aluminio que tiene aspectos y características variables. Estas dos propiedades hacen al procedimiento absolutamente inutilizable a escala industrial.

Desde luego, se sabe que la reacción del FME con alúmina se hace a temperatura moderada (80°C). Sin embargo, este producto nunca ha podido ser preparado y utilizado industrialmente, debido a su descomposición equilibrada a FDIE y ácido fosforoso.

La presente invención propone un procedimiento para preparar etilfosfito de aluminio, en condiciones que permiten una excelente reproducibilidad, con muy buen rendimiento.

El procedimiento según la invención consiste en hacer reaccionar un exceso de una mezcla ternaria, en equilibrio, que comprende, en moles:

- de 23 a 93% de fosfito de dietilo (FDIE)
- de 59 a 7% de fosfito de monoetilo (FME)
- de 18 a 0,1% de ácido fosforoso (AF)

con alúmina, eventualmente hidratada, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, bajo presión reducida, siendo simultáneamente eliminada el agua resultante de la reacción, a medida que se forma.

Como la obtención del FME no es industrial, existe prácticamente la obligación de utilizarlo en forma de mezcla ternaria con el FDIE y ácido fosforoso (AF).

Un medio cómodo consiste en dejar o hacer evolucionar una mezcla de 55 a 98% en moles de FDIE, y de 45 a 2% de ácido fosforoso. El equilibrio se establece progre-

sivamente por producción de fosfito de monoetilo, según la reacción:



5

A temperatura ambiente, la velocidad de reacción es lenta, de manera que es interesante calentar para obtener el equilibrio en un tiempo razonable.

10

Así se puede obtener, por ejemplo, una mezcla ternaria según se ha definido antes, calentando durante 15 min a 1 hora, a 150°C, una mezcla binaria que comprende, en moles:

15

- de 55 a 98% y de preferencia de 64 a 90%, de FDIE, y
- de 45 a 2%, y de preferencia de 36 a 10%, de AF.

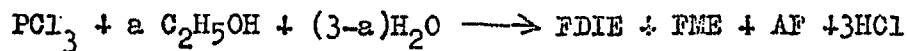
20

Además, la adición de una proporción minoritaria de fosfito de trietilo a la mezcla de partida es posible, aunque no presenta interés. En esas condiciones, el fosfito de trietilo desaparece íntegramente poco a poco, volviendo a dar FDIE y/o FME. Por tanto, su presencia no es perjudicial en la medida en que, en el equilibrio, las proporciones de FDIE, FME y ácido fosforoso estén comprendidas en los límites de la invención.

25

La solicitante ha hallado igualmente que esta mezcla ternaria se puede obtener previamente según otro procedimiento, que consiste en hacer reaccionar tricloruro de fósforo con una mezcla de etanol y agua, según la reacción:

30



siendo "a" el número de moles de etanol por 1 mol de  $\text{PCl}_3$ .  
Las proporciones en la mezcla ternaria dependen del coeficiente de transesterificación:

$$R = \frac{(\text{OH})}{(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})}$$

según la relación (para 1 mol de  $\text{PCl}_3$ ):

etanol: 2-2R

agua : 2R + 1.

La reacción se efectúa a temperatura baja, de preferencia entre 0 y 20°C, para limitar la formación de carbocatión, y la formación consecutiva de cloruro de etilo. Con el mismo objeto se vierte, de preferencia en este orden, el tricloruro de fósforo sobre la mezcla agua-alcohol. Por último, siempre por esas mismas razones, es importante librar al medio de reacción lo antes posible del ácido clorhídrico formado. Esta eliminación se puede efectuar a baja temperatura, o bien a temperatura elevada durante un tiempo muy breve. En la práctica se procede a una separación continua del ácido clorhídrico.

La alúmina, eventualmente hidratada, utilizable en este procedimiento, se puede presentar bajo diversas formas. La experiencia ha mostrado que es en forma de hidrargilita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) como da los mejores resultados. Los ejemplos descritos en la presente solicitud de patente

ilustran la utilización de diferentes tipos de alúmina, que difieren entre ellos en la superficie específica (5 a 30 m<sup>2</sup>/g) para las hidrargilitas, o en el grado de hidratación para las alúminas hidratadas y los geles.

5. La mezcla ternaria en equilibrio se pone en contacto con la alúmina en proporciones en exceso de 50 a 200% en moles, en relación a la alúmina. Dicho de otra forma, por cada mol de aluminio se necesitan, por estequiometría, 3 moles de fosfito (FDIE + FME + ácido fosforoso).  
10 Según la invención, el número de moles de fosfito conveniente está comprendido, por tanto, en este caso, entre 4,5 y 9 moles.

Más exactamente, se ha observado que las proporciones más favorables para el equilibrio de la mezcla según la invención son, en moles:

- 15
- 35 a 78% para el FDIE,
  - 54 a 20% para el FME,
  - 11 a 1% para el ácido fosforoso.

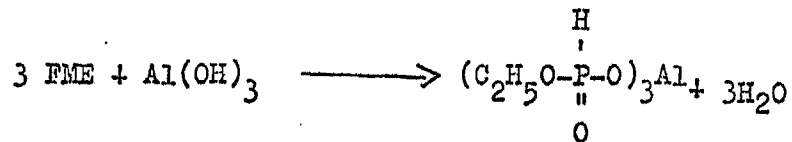
20 Las mezclas más ricas en FDIE, y en consecuencia más pobres en FME y en ácido fosforoso, dan rendimientos inferiores, no siendo ya suficiente el FME para reaccionar completamente con la alúmina, siendo además insuficiente la temperatura para que la reacción del FDIE con la alúmina se realice a velocidad aceptable.

25 Por otra parte, las mezclas demasiado ricas en FME y en ácido fosforoso dan lugar, en el curso de la reacción, a la formación de sales mixtas de aluminio, de FME y de ácido fosforoso, lo que disminuye más el rendimiento de etilfosfito de aluminio puro.

30 Las proporciones de la mezcla en el equilibrio

antes indicado se eligen de manera que, para una mezcla dada, las proporciones permanezcan constantes en el curso de la reacción. Así, el procedimiento se puede efectuar de manera continua.

5 Este procedimiento se efectúa a una temperatura moderada, de preferencia comprendida entre aproximadamente 20 y 100°C, y ventajosamente entre 40 y 90°C, favoreciendo esta zona de temperatura la reacción del FME con la alúmina. Simultáneamente se reduce la presión y se elimina  
10 el agua por destilación a medida que se forma como resultado de la reacción del FME con la alúmina:



15

La eliminación del agua evita que esta reacción a su vez con el FME, formando ácido fosforoso en exceso, cuya proporción, si sobrepasa del valor de equilibrio, desplaza a éste en el sentido de una disminución del rendimiento, como se ha explicado más arriba. Esta eliminación  
20 del agua es indispensable, por tanto, para asegurar unas condiciones constantes de reacción, estabilizando la mezcla en el equilibrio. El valor de la presión reducida necesario varía según las condiciones, sobre todo las cantidades, volumen del equipo, etc. Se ha observado que las  
25 reacciones bajo 50 a 180 mm Hg dan resultados satisfactorios.

De manera más concreta, se puede trabajar según el procedimiento siguiente:

30

Se calienta a temperatura relativamente elevada

30-11-77

una mezcla de FDIE y ácido fosforoso, hasta obtención del equilibrio. La mezcla en equilibrio, que comprende FDIE, ácido fosforoso y FME, se mezcla con la alúmina y se lleva a la temperatura de reacción (80-90°C). La reacción es muy rápida.

Sin embargo, como corresponde a la acción del FME y queda FDIE, no es total. Por otra parte, la eliminación del agua no es completa, debido a la rapidez de su formación. En consecuencia, según una forma particular de realización de la invención, la reacción antes descrita está seguida de manera continua por una segunda etapa de acabado, reacción del FDIE con agua a temperatura elevada (por ejemplo 150°C), y a presión atmosférica, para volver a dar FME complementario, que a su vez reacciona con la alúmina restante. En estas condiciones, el etanol formado en el curso de la reacción se elimina por destilación. Esta operación es más larga que la primera, y puede variar de 20 minutos a una hora. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, y luego el etilfosfito de aluminio se aísla y purifica de manera habitual (lavado, filtración, secado). Las aguas madres que contienen los fosfitos que no han reaccionado se recirculan y se les añade, eventualmente tras destilación del etanol de lavado, una mezcla fresca de fosfitos en las mismas proporciones que la mezcla en equilibrio, y la cantidad de alúmina necesaria para una nueva operación. Esta recirculación es posible debido a la constancia de las proporciones relativas de FDIE, FME y ácido fosforoso en el curso de la reacción.

Este procedimiento permite obtener un rendimiento

muy bueno, superior al 90%, y a menudo casi cuantitativo. Además, la calidad del etilfosfito de aluminio obtenido es excelente.

5 Cuando se desea utilizar este procedimiento en grandes unidades para la producción en continuo de cantidades importantes de etilfosfito de aluminio, es preferible, sin embargo, trabajar a temperaturas más bajas que las temperaturas de 80-90°C indicadas más arriba.

10 En efecto, el tiempo de calentamiento necesario para llevar la mezcla inicial a una temperatura relativamente elevada, en reactores de varios centenares, si no millares, de litros, resulta importante. Además, la destilación del agua formada por la reacción dura más tiempo. En esas condiciones, el agua se retira del medio con un retraso notable respecto a su formación. Así, el agua  
15 se halla en contacto prolongado con el FDIE y el FME, a una temperatura relativamente elevada, lo que provoca una importante hidrólisis en esos dos compuestos. Sigue un enriquecimiento de la mezcla en FME y en AF, de manera que  
20 las condiciones de constancia ya no están respetadas, y la capacidad de recirculación del procedimiento se encuentra limitada por ello.

25 En este caso, es ventajoso trabajar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 40 y 70°C, más favorables a la reacción del FME con la alúmina, a partir de una mezcla ternaria que comprende, en moles:

35 a 78% de FDIE

54 a 20% de FME

11 a 1% de ácido fosforoso.

30

30-11-77

5

Los mejores resultados se obtienen cuando la cantidad de FME en esta mezcla es estequiométrica con la alúmina, es decir, cuando la relación molar FME/alúmina es de 3/1. Aparte de estas condiciones más particulares, el modo de operación es el mismo que el descrito más arriba.

10

El interés de esta variante, por tanto, es trabajar a temperatura moderada, y por tanto más económica, permitir más fácilmente la recirculación, y obtener un producto de pureza mejorada, lo que es importante debido a su aplicación como fungicida en plantas. Los ejemplos siguientes se dan a título no limitativo, para ilustrar el procedimiento objeto de la presente adición:

15

#### Ejemplos 1 a 15

En una operación previa se calientan durante 3 min a 150°C 6,3 moles (751 g) de una mezcla que comprende, en tanto por ciento en moles:

20

- 70% de fosfito de dietilo
- 30% de ácido fosforoso.

Así se obtiene el mismo peso de una mezcla ternaria que comprende, en moles:

25

- 43% de fosfito de dietilo
- 49% de fosfito de monoetilo
- 8% de ácido fosforoso

30

Luego se cargan 78 g (1 mol) de una alúmina del tipo H<sub>10</sub>, es decir, una hidrargilita de superficie específica de 10 m<sup>2</sup>/g.

Después se pone el reactor bajo presión reduci-

da (40 mm de Hg), y la mezcla se agita enérgicamente. El medio de reacción, inicialmente a 25°C, se calienta progresivamente para alcanzar 50°C en 50 min. Luego se calienta ligeramente, y el agua formada se destila en 15 a 20 min. Durante la destilación, la temperatura del medio sube a 60°C, y se deja reaccionar a esta temperatura durante 15 min suplementarios.

El conjunto de la reacción ha durado 1h30 min. Se añaden entonces 100 g de etanol, y se enfría a temperatura ambiente. El etilfosfito de aluminio precipita, se filtra con succión, y se lava luego con alcohol etílico absoluto. Así se obtiene etilfosfito de aluminio con un rendimiento de 84,2% de un compuesto cuya titulación es 95,2% de pureza, en relación a la alúmina.

Se vuelven a poner las aguas madres en el reactor, y se destila el alcohol. Se añaden a las aguas madres (427 g), en el reactor, 78 g (1 mol) de la misma alúmina que antes. Por último, 333 g (4,9 M) de la mezcla de nueva aportación FDIE/FME/AF, de manera que se tengan 6,3 M de fosfitos, como al principio del ensayo precedente.

La operación se repite 14 veces bajo las mismas condiciones. Para cada recirculación se miden los diferentes parámetros, sobre todo título y rendimiento.

En estas condiciones, se observa que:

- las proporciones de fosfito de dietilo/fosfito de monoetilo y ácido fosforoso en la mezcla de fosfito permanecen sensiblemente constantes, con una ligera evolución a favor del FME.

- los rendimientos de recirculación varían de 89 a 100%, o sea una media general de 96%, y los títulos de aluminio

de 94 a 98%, con una media general de 98%.

#### Ejemplos 16 a 18

5 Se trabaja como en los ejemplos precedentes, reemplazando sucesivamente la alúmina no hidratada por otras calidades de alúmina, respectivamente:

10 - una alúmina análoga (hidrargilita), pero de superficie específica igual a aproximadamente  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ : bajo estas condiciones el carácter exotérmico aumenta más de prisa (30 min), la reacción es más rápida (1 h) y los rendimientos obtenidos son muy buenos (95%), lo que muestra una mayor reactividad que en los ejemplos precedentes.

15 - una alúmina tipo LEA SH 100, hidratada al 15,2%, fabricada por Rhône-Poulenc Industries: bajo estas condiciones es necesario calentar el medio de reacción desde el principio, para cebar la reacción. Los rendimientos son igualmente muy buenos (95%).

20 - un gel amorfo tipo LEA con 19% de agua, fabricado por Rhône-Poulenc Industries: esta alúmina es muy reactiva, ya que el carácter exotérmico se desarrolla en 10 minutos, y la reacción no dura más que media hora. Los rendimientos son del orden del 90%.

#### Ejemplo 19

25 Se obtienen resultados análogos a los de los ejemplos 1 a 15 cuando se prepara la mezcla ternaria por vertido, durante 2h30, de tricloruro de fósforo (3 moles) sobre 4,20 moles de etanol al 94% y de 4,8 moles de agua destilada. Durante la primera mitad del vertido, la reacción se mantiene a menos de  $15^{\circ}\text{C}$ , con un baño de refrige-

30

ración. Luego comienza a desprenderse el ácido clorhídrico (durante 15 minutos), y se retira el enfriamiento, siendo la temperatura del medio de reacción 60°C.

5 Una vez terminada la colada, se desprende el ácido clorhídrico poniendo la reacción bajo presión reducida (25-30 mm Hg); esta operación se termina en dos horas.

Ejemplos 20 a 80

10 En una operación previa se calientan durante 30 min a 150°C 1,5 moles (193 g) de una mezcla que comprende, en tanto por ciento en moles:

15 85% de fosfito de dietilo  
15% de ácido fosforoso.

Al fin de la reacción se obtiene una mezcla en equilibrio que comprende:

20 67,5% de fosfito de dietilo }  
29,7% de fosfito de monoetilo } fosfitos  
2,7% de ácido fosforoso }

25 Esta mezcla se carga en un reactor de 500 ml, así como 0,2 moles (15,6 g) de alúmina hidratada  $Al(OH)_3$ , del tipo hidrargilita H10.

30 Las cantidades elegidas corresponden a un exceso de fosfitos del 150% (siendo la estequiometría 0,6 moles en fosfitos). El volumen de la mezcla es de aproximadamente 200 ml.

El reactor así cargado se pone a presión reducida ( $P = 130$  mm de mercurio), y luego se calienta a  $80^{\circ}\text{C}$  con agitación. Cuando se alcanza esta temperatura comienza la reacción, y el agua formada destila (en columna Vigreux). La temperatura sube progresivamente a  $100^{\circ}\text{C}$ . Cuando se alcanza esta temperatura, se interrumpe el vacío y se devuelve el reactor a la presión atmosférica ( $t = 150^{\circ}\text{C}$ ).

Este final de operación favorece la regeneración del fosfito de monoetilo a partir del fosfito de dietilo y agua residual.

En total, el conjunto de esta operación ha durado 7 minutos.

Luego se calienta el reactor para hacer subir el vapor a la cabeza de la columna. Cuando la temperatura de cabeza de columna vuelve a descender a  $84^{\circ}\text{C}$  (lo que exige aproximadamente 10 minutos), el etanol formado se destila, lo que hace subir la temperatura del pié de columna. Cuando esta alcanza  $150^{\circ}\text{C}$  (lo que sucede en 10 minutos) se interrumpe la destilación. El calentamiento a  $150^{\circ}\text{C}$  se prolonga durante 5 minutos, para completar el rendimiento favoreciendo la reacción del fosfito de dietilo con la alúmina.

Luego se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, y se le añaden 30 g de etanol. El etilfosfito de aluminio se filtra con succión, y luego se lava con alcohol absoluto, que se añade a las aguas madres.

Estas, que contienen por tanto los fosfitos que no han reaccionado, y el alcohol de lavado, se recir-

culan a la reacción, y el alcohol se destila hasta que la temperatura del pie sea 150°C.

La mezcla restante de fosfitos se completa a 1,5 moles por adición de una mezcla de FDIE - FME - ácido fosforoso, y luego se le añaden 0,2 moles de hidrargilita  $H_{10}$ , y se puede empezar de nuevo el conjunto de operaciones. Esta última fase dura de 30 a 45 minutos.

La recirculación se realiza cincuenta y nueve veces. Para cada vez se miden los diferentes parámetros y rendimientos de la reacción.

En estas condiciones se observa que:

- las proporciones de FDIE, FME y ácido fosforoso en la mezcla "fosfitos" permanecen muy sensiblemente constantes;

- los rendimientos brutos varían de 92,2 a 98,8%, y los títulos de aluminio de 97 a 100%, mientras que el rendimiento de las recirculaciones varía de 90 a 100%.

Esto muestra claramente que, debido a la constancia de la mezcla en equilibrio, el procedimiento se presta a numerosas recirculaciones, y que de todas maneras los rendimientos son excelentes, y a menudo prácticamente cuantitativos.

## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

10

15

20

25

30

1ª.- Procedimiento para la fabricación de etilfosfito de aluminio, que consiste en hacer reaccionar un exceso de una mezcla ternaria en equilibrio que comprende, en moles, de 23 a 93% de fosfito de dietilo, de 59 a 7% de fosfito de monoetilo, y de 18 a 0,1% de ácido fosforoso, con alúmina eventualmente hidratada, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, bajo presión reducida, siendo eliminada el agua resultante de la reacción simultáneamente, a medida que se forma.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla ternaria de partida comprende, en moles, de 35 a 78% de fosfito de dietilo, de 54 a 20% de fosfito de monoetilo, y de 11 a 1% de ácido fosforoso.

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la alúmina es una hidrargilita.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza una alúmina en forma hidratada o de gel.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la mezcla ternaria se halla en exceso de 50 a 200% en moles, en relación a la estequiometría.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la mezcla ternaria comprende de 35 a 78% de fosfito de dietilo, de 54 a 20% de fosfito de monoetilo, y de 11 a 1% de ácido fosforoso.

5

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 40 y 70°C.

10

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque, después de que la temperatura haya alcanzado 100°C, se vuelve a poner el reactor a presión atmosférica, se calienta hasta 150°C y luego algunos minutos a esta temperatura, para acabar la reacción.

15

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque, tras la reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y el etilfosfito de aluminio precipitado se filtra con succión y se lava.

20

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque tras enfriamiento y recirculación de las aguas madres, complemento de la mezcla de fosfitos hasta la cantidad molar de partida, y tras adición de una cantidad estequiométrica de alúmina, se efectúa una nueva operación según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>.

25

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, caracterizado porque la mezcla ternaria se prepara a partir de una mezcla que comprende, en moles, 55 a 98% de fosfito de dietilo y 45 a 2% de ácido fosforoso, que se calienta a 150°C durante de 15 min a 1

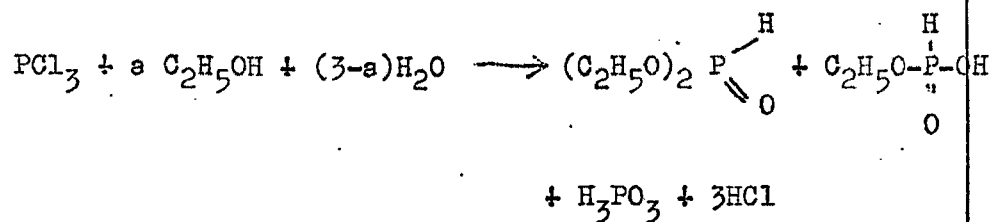
30

30-11-77

hora.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la mezcla de partida comprende, en moles, de 64 a 90% de fosfito de dietilo, y de 36 a 10% de ácido fosforoso.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, caracterizado porque la mezcla ternaria se prepara por acción del tricloruro de fósforo sobre una mezcla de etanol-agua, según la reacción:



14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, caracterizado porque se vierte el tricloruro de fósforo sobre una mezcla de etanol-agua, a una temperatura comprendida entre 0 y 30°C, y porque se elimina el ácido clorhídrico a medida que se forma.

15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la hidrargilita presenta una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m<sup>2</sup>/g.

16<sup>a</sup> .- Procedimiento para la fabricación de etilfosfito de aluminio.

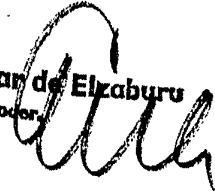
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 06.DIC.1977

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder



30-11-77

GM.

