

8 10 7 3

Brevet N°

du 23 mars 1979

Titre délivré : - **8 OCT. 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: PHILAGRO, 14-20, Rue Pierre Baizet, 69009 (1)
Lyon, France, représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil
en brevets à Luxembourg, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce vingt-trois mars 1900 soixante-dix-neuf (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé de fabrication de monoéthylphosphite d'aluminium", (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Messieurs André BERNARD, 24, rue Bonnet, 69100 Villeurbanne, (5)
France, André DISDIER, 1, rue du Tonkin, 69100 Villeurbanne,
France et Michel ROYER, 1 chemin des Verzières, 69110 Ste
Foy les Lyon, France

2. la délégation de pouvoir, datée de le
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 23 mars 1979
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet d'invention déposée(s) en (7) France
le 24 mars 1978 sous le no 78 09965 (8)

au nom de la déposante (9)
11a, boulevard Prince-Henri élu domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois.

Le Mandataire
Charles Munchen.

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale
et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

23 mars 1979

à 15.00 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
p. d.

2.4160

Revendications de la priorité
de la demande correspondante
déposée en France
le 24 mars 1978
sous le no 78 09965



M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au Grand-Duché de LUXEMBOURG

au nom de PHILAGRO

pour:

"Procédé de fabrication de
monoéthylphosphite d'aluminium".



La présente invention concerne un procédé de fabrication de monoéthylphosphite d'aluminium.

5 Ce composé a été décrit dans les demandes de brevet français 2 254 276 et 2 288 463 comme appartenant à une famille de composés intéressants par leurs bonnes propriétés fongicides pour la protection des plantes contre les maladies fongiques.

10 En particulier, la demande de brevet français 2 288 463 décrit que ce composé particulier peut être obtenu en 3 phases distinctes : d'abord saponification du diéthylphosphite, en solution hydroalcoolique, par de la potasse, puis séparation du monoéthylphosphite de potassium par distillation sous pression réduite de l'alcool et de l'eau, enfin réaction en solution aqueuse du dérivé potassique avec du nitrate d'aluminium hydraté.
15 Le dérivé d'aluminium obtenu précipite.

Ce procédé présente l'inconvénient que les trois phases sont effectuées en discontinu. D'autre part, les rendements sont bons, mais les quantités faibles (de l'ordre de quelques grammes), car il s'agit d'essais de laboratoire. Enfin, au niveau
20 industriel, le diéthylphosphite est un composé relativement cher, car nécessitant plusieurs étapes pour sa séparation et sa purification. Or, depuis le dépôt des deux demandes précédemment citées, l'un des composés de la famille, le monoéthylphosphite d'aluminium a montré un ensemble remarquable de qualités physiques, chimiques
25 et biologiques permettant son utilisation et sa commercialisation à grande échelle comme fongicide pour la protection des plantes. Dans ces conditions, le procédé ci-dessus ne convient plus, aussi bien du point de vue technique qu'économique. Il fallait donc trouver un procédé exploitable sur des grandes quantités et partant
30 de matières premières plus économiques.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication en continu de monoéthylphosphite d'aluminium qui consiste successivement:

- 35 a) à préparer un mélange de composés phosphites comprenant au moins 70 % en mole de diéthylphosphite,
b) à saponifier et neutraliser ce mélange par une base minérale, à une température de 20 à 85°C, en maintenant le pH de 4 à 8,5, l'éthanol
40 issu de la réaction pouvant être éliminé en

continu par distillation sous forme d'un mélange hydroalcoolique,

c) puis à faire réagir, selon une réaction de double décomposition, la solution résiduelle de monoéthylphosphite alcalin, soutirée en continu de l'opération précédente, avec une quantité sensiblement stœchiométrique d'un sel hydrosoluble d'aluminium, à une température de 70 à 95°C, à un pH d'environ 3 à 4,5 et à soutirer en continu le monoéthylphosphite d'aluminium précipité.

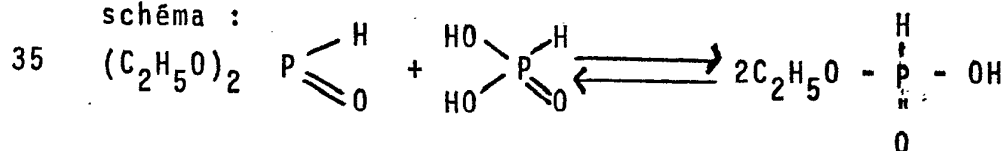
Par "composés phosphites", on entend, outre le diéthylphosphite déjà cité, le monoéthylphosphite et l'acide phosphoreux. Les proportions respectives de ces composés dans ce mélange sont essentiellement fonction de la teneur maximale désirée en acide phosphoreux. En effet, cette teneur conditionne la formation du phosphite d'aluminium qui est une impureté indésirable, parce que nuisible au rendement et biologiquement peu active, par rapport au monoéthylphosphite correspondant. C'est pourquoi, d'une manière générale, on utilisera des mélanges aussi pauvres que possible en acide phosphoreux. En pratique, des mélanges contenant au plus 2 % de mole de cet acide et plus particulièrement ceux contenant en mole :

- au moins 70 % de diéthylphosphite,
- de 1 à 25 % de monoéthylphosphite,
- de 0 à 2 % d'acide phosphoreux

sont préférés.

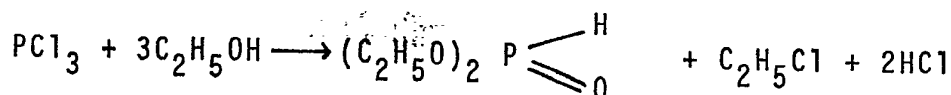
Le mélange de composés phosphites est une base de départ plus économique que le diéthylphosphite seul, car obtenu en amont dans la fabrication de ce dernier composé. Ce mélange peut en fait être obtenu de deux manières :

- soit par évolution, favorisée par chauffage, d'un mélange de diéthylphosphite et d'acide phosphoreux selon le schéma :

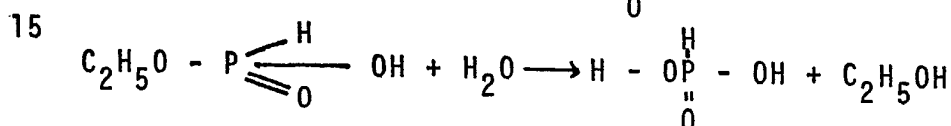
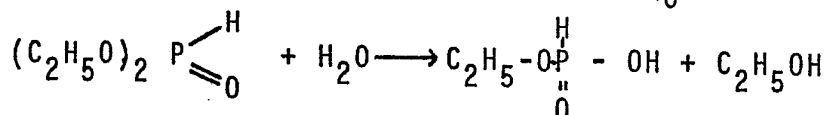
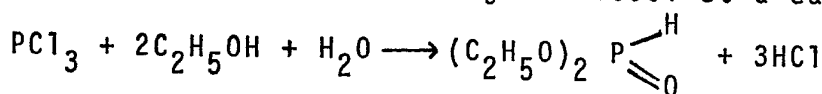


Dans ce cas, pour obtenir le mélange ternaire désiré, il faut partir d'un mélange binaire comprenant au moins 85 % en mole de diéthylphosphite et 15 % au plus d'acide phosphoreux.

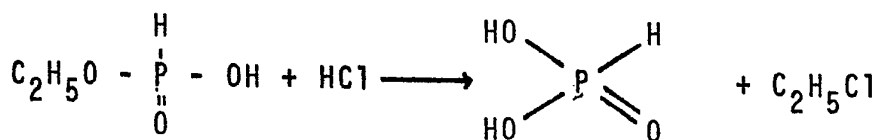
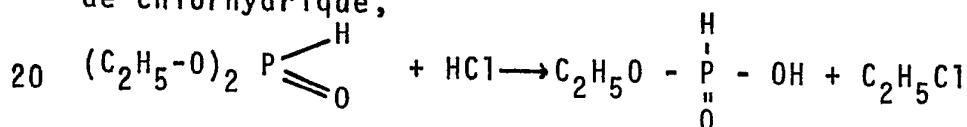
- soit, de manière avantageuse, par action du trichlorure de phosphore sur de l'alcool éthylique et éventuellement, mais habituellement, de l'eau selon la pureté de l'alcool engagé. Cette réaction est complexe et peut s'expliquer par les schémas théoriques suivants:



et, dans le cas d'un mélange d'alcool et d'eau,



Avec, comme réactions secondaires en raison de la formation d'acide chlorhydrique,



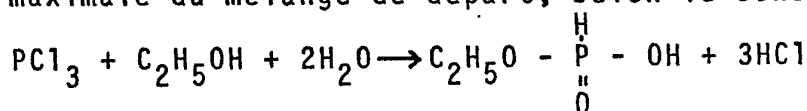
En pratique, la réaction se déroule à une température de 30 à 80°C, pendant une durée de quelques minutes à une heure.

Ces schémas montrent clairement que l'acide chlorhydrique perturbe considérablement le mélange des composés phosphites, qui par lui-même est pourtant très stable. On pense alors logiquement à éliminer le gaz, mais l'élimination complète exige de faire une opération spéciale, qui ne s'intègre pas dans un processus continu en raison de l'importance du volume de gaz à faire dégager rapidement. C'est précisément le mérite de l'invention de fournir un procédé continu, bien que, au moins l'une des phases ne s'y prête pas.

L'acide chlorhydrique et le chlorure d'éthyle fournis peuvent donc être au moins en partie éliminés par dégazage

(notamment strippage) et ou neutralisation. Si l'acide chlorhydrique est éliminé à ce moment, l'opération suivante demandera moins de base. En pratique, de manière avantageuse, pour assurer un processus continu, l'élimination n'est que
 5 partielle et peut alors se faire normalement dans les conditions (température) de la réaction. Ainsi, au moment de la seconde étape du procédé, le milieu contient encore de l'acide chlorhydrique.

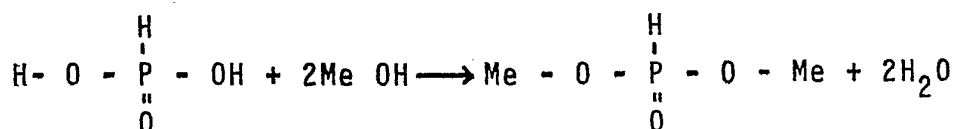
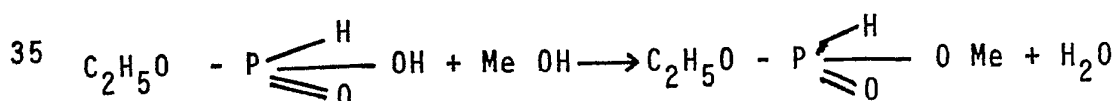
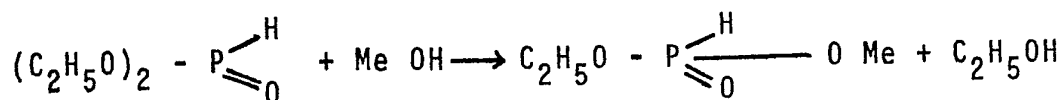
L'utilisation d'eau dans le procédé présente plusieurs
 10 avantages : tout d'abord une économie sur les matières premières (on a recours à un alcool moins purifié), ensuite l'eau limite la production de chlorure d'éthyle au profit de l'acide chlorhydrique, plus facilement éliminable; enfin, l'eau favorise la formation de monoéthylphosphite. Cependant, un excès d'eau
 15 entraînerait un excès de monoéthylphosphite, au delà de la teneur maximale du mélange de départ, selon le schéma réactionnel:

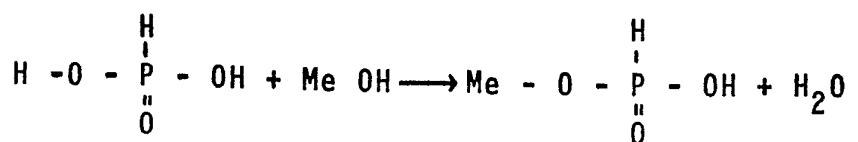


20 C'est pourquoi, en pratique, on utilise des mélanges hydroalcooliques contenant au plus 15 % et de préférence environ 10 % en poids d'eau.

La seconde étape du procédé selon l'invention consiste à saponifier et à neutraliser en continu le mélange de phosphites, et éventuellement d'acide chlorhydrique, tel qu'il sort de la
 25 phase précédente, par une base minérale, c'est-à-dire essentiellement une base forte, de préférence en solution aqueuse, comme un hydroxyde alcalin tel que soude, potasse ainsi que l'ammoniaque ou encore une base alcalino terreuse comme l'hydroxyde de calcium
 30 ou de magnésium.

Cette réaction s'effectue selon les schémas suivants:





5 dans lesquels Me représente un cation de métal alcalin.

La quantité de la solution basique est réglée selon la stoechiométrie de la réaction décrite ci-dessus pour assurer la saponification de diéthylphosphite ainsi que la neutralisation du monoéthylphosphite, de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique. En pratique, on utilise des solutions de concentrations variant entre 20 et 50 %.

Cette réaction est exothermique et il faut, en pratique, maintenir le réacteur à une température comprise entre 20 et 85°C et agiter pour éviter toute surconcentration locale de la base.

15 Le pH doit être maintenu au moins entre 4 et 8,5 pour assurer la formation de monoéthylphosphite alcalin. La réaction peut être effectuée de préférence dans un seul réacteur à une température de 65 à 85°C et à un pH compris environ entre 7 et 8. Cependant, on peut avoir recours à deux réacteurs. Dans le premier, 20 maintenu à une température modérée (environ 30°C), on règle le débit de la base de manière que le pH du milieu soit au plus égal à 4,5. Le temps de séjour est de 3 à 6 heures selon le réglage des quantités (donc des débits). Le milieu, déjà riche en monoéthylphosphite de sodium, est transféré en continu dans un second réacteur où la réaction est achevée par une nouvelle addition de base 25 minérale à un pH maintenu à au plus 8,5 et à une température supérieure, de 60 à 85°C pH maintenu à une valeur allant de 8 à 8,5.

La réaction de saponification libère de l'éthanol qui, dans les conditions du réacteur seul ou du second des deux réacteurs, 30 est de préférence éliminé par distillation en continu sous forme d'un mélange hydroalcoolique. Le milieu réactionnel est donc pratiquement une solution aqueuse à pH 7 environ de monoéthylphosphite alcalin et de chlorure alcalin avec un peu de phosphites alcalins.

Pour l'ensemble de cette étape en continu, le temps de 35 séjour est en pratique de 1 à 6 heures environ.

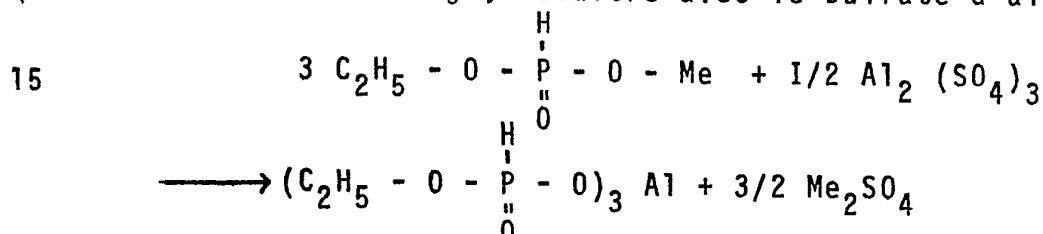
Le mélange hydroalcoolique, riche en alcool, est de préférence recyclé pour alimenter la première phase de procédé.

La solution aqueuse concentrée (de 20 à 70 % environ) de monoéthylphosphite alcalin, et le cas échéant de chlorure alcalin

Est soutirée en continu, à chaud et dirigée, à une température comprise entre 70 et 95°C, vers un autre réacteur où se déroule la troisième phase du procédé dite de double décomposition. Ce réacteur reçoit en continu, en même temps que la solution de

5 monoéthylphosphite alcalin, une quantité sensiblement stœchiométrique d'un sel hydrosoluble d'aluminium, éventuellement hydraté. Ce dernier peut être ajouté soit sous forme solide, ce qui évite d'ajouter de l'eau au réacteur, soit sous forme de solution aqueuse. La réaction est maintenue à une température comprise entre 70 et

10 95°C, à un pH compris entre environ 3,5 et 4,5. Dans ces conditions, il y a formation (temps de séjour d'au moins 30 mn) de monoéthylphosphite d'aluminium, selon le schéma suivant de réaction de double échange, illustré avec le sulfate d'aluminium :



Outre le sulfate qui est le plus courant, on peut utiliser

20 d'autres sels hydrosolubles d'aluminium tels que par exemple le nitrate de meilleure solubilité dans l'eau, ce qui améliore la précipitation de l'éthylphosphite d'aluminium. Un aluminate alcalin peut également convenir encore qu'il nécessite une addition d'acide, par exemple chlorhydrique, mais les rendements

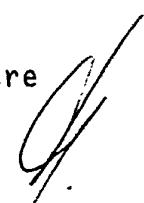
25 obtenus sont inférieurs à ceux obtenus avec les sels mentionnés ci-dessus.

La formation d'éthylphosphite d'aluminium est assez rapide, le composé précipite facilement en raison de sa faible hydrosolubilité. Cependant, celle-ci est encore non négligeable et doit

30 être limitée au maximum dans cette réaction, car le composé en solution en milieu acide se décompose par hydrolyse pour donner du phosphite d'aluminium indésirable. De plus, cette tendance s'accroît avec la température du milieu réactionnel.

Pour remédier à cet inconvénient, il faut augmenter la

35 quantité de sels solubles dans le milieu. Du fait du processus continu, il peut exister déjà dans la solution aqueuse, outre l'éthylphosphite d'aluminium, une quantité notable d'un chlorure alcalin résultant de la phase précédente. On peut, dans la troisième phase, ajouter un autre sel hydrosoluble sans autre



incidence sur la réaction comme par exemple du sulfate de soude, mais tout autre sel équivalent peut être utilisé.

Enfin la perte par hydrolyse en éthylphosphite d'aluminium peut être limitée en diminuant la quantité d'eau engagée, ce qui concentre la solution aqueuse. A cet égard, la possibilité d'introduire le sel hydrosoluble d'aluminium sous forme de solide est plus favorable que l'introduction de ce même sel en solution aqueuse. Par ailleurs, dans le même esprit, on peut éliminer l'eau au cours de cette troisième étape.

Le produit précipité est filtré puis lavé à chaud pour éliminer les sels solubles. Après séchage, on obtient un produit blanc avec un bon rendement (supérieur à 85 %) et d'une excellente pureté (supérieure à 95 %).

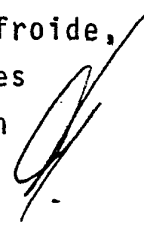
Pour améliorer le rendement de cette réaction, on peut également mettre en jeu une quantité légèrement supérieure de l'un des réactifs, mais pas de plus de 20 % en mole. Ce réactif en excès est de préférence le sel hydrosoluble d'aluminium, auquel cas la réaction peut être effectuée dans un seul réacteur et on obtient un composé isolable dans des conditions très économiques.

Le produit obtenu par le procédé continu selon l'invention peut se présenter sous forme d'une poudre régulière (granulométrie moyenne comprise entre 100 et 350 microns) de densité comprise environ entre 0,7 et 0,9, de faible taux d'humidité ($\leq 20\%$) notamment dans le cas où on opère d'abord avec un excès de sel d'aluminium. Ceci est particulièrement remarquable car cette forme est totalement nouvelle, le produit obtenu en discontinu soit au laboratoire, soit même au demi-grand, étant une poudre fine de densité 0,4 à 0,6, de taux d'humidité de l'ordre de 25 %, par conséquent moins commode à filtrer, plus longue à sécher et plus difficile à manipuler (poussières) ainsi qu'à formuler en poudre mouillable ou soluble, dans des compositions fongicides pour pulvérisation.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer le procédé selon l'invention. Sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE I

A - Dans un réacteur I, dit de préparation des mélanges phosphites, maintenu à 60°C par circulation externe d'eau froide, on alimente, en continu et sous agitation, au moyen de tubes plongeants, du trichlorure de phosphore à raison de 550 g/h



(4 moles/h) et de 520 g/h d'éthanol à 90 % (excès d'environ 10 %), c'est-à-dire contenant 90 % d'éthanol et 10 % d'eau.

Le volume du réacteur est tel que le temps de séjour est de 5mn. Les gaz formés (HCl et chlorure d'éthyle) sont en partie
5 éliminés puis expédiés vers la destruction (lavage alcalin et extraction par solvant).

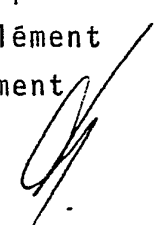
B - Le produit de la réaction, constitué par un mélange de phosphites (en pourcentage molaire 80 % de diéthylphosphite, 18 % de monoéthylphosphite, 2% d'acide phosphoreux) et d'acide chlor-
10 hydrique, est envoyé pour saponification et neutralisation dans un réacteur II, maintenu à 75°C par une circulation d'eau chaude, où il est traité par une solution aqueuse de soude à 50 %, à une débit (200g/h) tel que le pH du milieu soit réglé à 7,5.

Dans ces conditions, le temps de séjour est d'environ
15 I heure.

On soutire du réacteur II un mélange contenant de l'éthylphosphite de sodium, de l'éthanol, de l'eau, du chlorure de sodium et une petite quantité de phosphite de sodium. Ce mélange est ensuite distillé en continu pour éliminer l'éthanol,
20 issu de la saponification de diéthylphosphite, sous forme d'une solution hydroalcoolique à 80 % d'alcool en poids. Il reste une solution aqueuse de 29 % en poids d'éthylphosphite de sodium et 11 % de chlorure de sodium (débit : 1960 g/h).

Dans ces conditions, le rendement en éthylphosphite de sodium par rapport au trichlorure de phosphore engagé est de 97 %.

C- La solution aqueuse d'éthylphosphite de sodium à une température de 85°C est ensuite introduite sous agitation en continu dans un réacteur III, dit de double décomposition, conjointement à la même température avec une solution aqueuse à 28 % de
30 sulfate d'aluminium avec un débit de 864 g/h soit avec un excès de 10 % en mole par rapport à l'éthylphosphite de sodium. Le milieu se trouve à un pH de 3,8. L'éthylphosphite d'aluminium précipite, le milieu réactionnel est maintenu pendant I heure dans le réacteur de précipitation, puis la bouillie est soutirée et séparée
35 sur filtre. Le produit humide (taux d'humidité résiduelle de 8 %), est lavé à l'eau chaude, puis séché à 90°C. Le produit sec est obtenu à raison de 400 g/h. Le rendement en produit isolé par rapport à l'éthylphosphite de sodium est de 88 % (le complément à 100 % étant dans les eaux mères et de lavage éventuellement



recyclables) et de 80 % par rapport au trichlorure de phosphore mis en oeuvre. La teneur en phosphite d'aluminium dans le produit isolé est inférieure à 2 %. Ce dernier se présente sous forme d'une poudre de densité égale à 0,9 et d'une granulométrie à 88 % inférieure à 500 microns et à 98,5 % supérieure à 63 microns.

EXEMPLE 2

On obtient les mêmes résultats en opérant comme à l'exemple I si ce n'est que la phase B est effectuée dans deux réacteurs. Le premier (IIa) est maintenu à 30°C par une circulation d'eau froide : le mélange y est traité en continu par une solution aqueuse de soude à 30 % en poids à un débit (1900 g/h) tel que le pH soit fixé entre 4 et 4,5.

Dans ces conditions, le temps de séjour est d'environ 5 heures. Le produit de la réaction est alors soutiré par le bas et envoyé dans un second réacteur (IIb) appelé finisseur de saponification, maintenu à 80°C par circulation extérieure d'eau chaude et recevant de la soude à 30 % à un débit (1000 g/h) tel que le pH du milieu réactionnel soit maintenu à 8-8,5.

On soutire du réacteur IIb le mélange d'éthylphosphite de sodium, d'éthanol, d'eau, de chlorure de sodium et on le traite ensuite comme à l'exemple I.

EXEMPLE 3

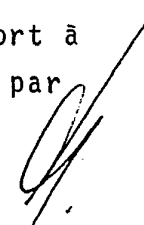
On opère comme à l'exemple I si ce n'est qu'on remplace la soude par la potasse. Les conditions et les rendements en produit isolé sont très voisins de ceux de l'exemple précédent.

EXEMPLE 4

On opère comme à l'exemple I si ce n'est qu'on remplace la soude par de l'ammoniaque et que celui-ci est utilisé en excès de 5% par rapport à la stœchiométrie. On obtient une solution concentrée, en raison de la plus grande solubilité dans l'eau de l'éthylphosphite d'ammonium (65%), d'éthylphosphite d'ammonium.

On fait réagir la solution à 44 % d'éthylphosphite d'ammonium et 18,5 % de chlorure d'ammonium avec une solution à 40 % de sulfate d'aluminium, à 90°C, pendant 1 heure (temps de séjour). Les résultats sont voisins, qu'on utilise un (température $\leq 80^\circ\text{C}$ et pH $\leq 8,5$) ou deux réacteurs II.

Le rendement en éthylphosphite d'aluminium par rapport à l'éthylphosphite d'ammonium est de 89 % et d'environ 86 % par rapport au trichlorure de phosphore mis en oeuvre.



EXEMPLE 5

On opère comme à l'exemple I si ce n'est que, dans le réacteur III, le sulfate d'aluminium est chargé sous forme cristallisée $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ à raison de 433 g/h. La température pour la double décomposition est de 80°C et le temps de séjour de 1H30 mn soit supérieur à celui dans le cas de la solution car il faut assurer la dissolution du sulfate solide. Après filtration, lavage, séchage, dans les mêmes conditions qu'à l'exemple I, on obtient 425 g/h d'éthylphosphite d'aluminium sec, avec un rendement de 93,5 % par rapport à l'éthylphosphite de sodium et de 90 % par rapport au trichlorure de phosphore engagé.

EXEMPLE 6

On opère comme à l'exemple I en remplaçant dans la phase de double décomposition, le sulfate d'aluminium par le nitrate d'aluminium hydraté à $9\text{H}_2\text{O}$, plus soluble dans l'eau (55 % à 80°C).

Par ailleurs, le nitrate de sodium résultant de la réaction, étant plus soluble que le sulfate de sodium, favorise, par augmentation de l'effet de sel, la formation de l'éthylphosphite d'aluminium.

Dans ces conditions, ce dernier est obtenu avec un rendement de 91 % par rapport à l'éthylphosphite de sodium et 87 % par rapport au trichlorure de phosphore.

EXEMPLE 7

On opère comme à l'exemple précédent si ce n'est que dans la seconde phase l'alcool n'est pas éliminé. La double décomposition est donc effectuée à partir d'une solution hydroéthanolique contenant 25,5 % d'éthylphosphite de sodium et 9,5 % de chlorure de sodium, et de nitrate d'aluminium (800 g/h).

On obtient après filtration l'éthylphosphite d'aluminium ayant une granulométrie très voisine de celle indiquée à l'exemple I et un taux d'humidité un peu supérieur, soit 9 %.

EXEMPLE 8

On opère comme à l'exemple I en remplaçant le sulfate d'aluminium par l'aluminate de sodium $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ additionné d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour avoir le pH nécessaire.

Dans ces conditions, on obtient l'éthylphosphite d'aluminium avec un rendement de 60 %.



EXEMPLE 9

On opère comme dans l'exemple I si ce n'est que la phase A s'effectue comme suit:

On chauffe à 150°C, pendant 30 mn, un mélange de 90 % en
5 mole de diéthylphosphite et 10 % d'acide phosphoreux.

On obtient ainsi un mélange contenant 76,5 % de diéthylphosphite, 22 % de monoéthylphosphite et 1,4 % d'acide phosphoreux. Ce mélange est refroidi puis conduit vers le réacteur II à partir duquel il est traité comme dans l'exemple I si ce n'est que le
10 débit de soude est plus faible, car il n'y a plus d'acide chlorhydrique dissout à neutraliser.

EXEMPLE 10

On procède comme à l'exemple I si ce n'est que dans la phase C de double décomposition, on ajoute au milieu réactionnel 120 g/h de sulfate de soude.

Dans ces conditions, le rendement en éthylphosphite d'aluminium est de 90 % (au lieu de 88 % à l'exemple I) par rapport à l'éthylphosphite de sodium.



RE V E N D I C A T I O N S

I - Procédé de fabrication en continu de monoéthylphosphite d'aluminium qui consiste successivement:

5 a) à préparer un mélange de composés phosphites comprenant au moins 70 % en mole de diéthylphosphite,

b) à saponifier et à neutraliser ce mélange par une base minérale à une température de 20 à 85°C, en maintenant le pH de 4,5 à 8,5,

10 c) puis à faire réagir la solution résiduelle de monoéthylphosphite alcalin, soutirée en continu de l'opération précédente, avec une quantité sensiblement stœchiométrique d'un sel hydro-soluble d'aluminium, à une température de 70 à 95°C, à un pH d'environ 3 à 4,5 et à soutirer en continu le monoéthylphosphite d'aluminium précipité.

15 2 - Procédé selon la revendication I, caractérisé en ce qu'on part d'un mélange de composés phosphites contenant en moles:

- au moins 70 % de diéthylphosphite,
- de 1 à 25 % de monoéthylphosphite,
- de 0 à 2 % d'acide phosphoreux.

20 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange de composés phosphites est obtenu par réaction de trichlorure de phosphore et d'éthanol à une température comprise entre 30 et 80°C.

25 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'éthanol engagé contient au plus 15 % en poids d'eau.

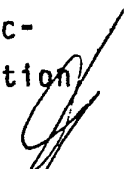
5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange de composés phosphites est ensuite débarrassé de l'acide chlorhydrique issu de la réaction d'obtention de ce mélange.

30 6 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange de composés phosphites est obtenu par évolution, à une température d'environ 150°C, d'un mélange binaire comprenant en mole:

- au moins 85 % de diéthylphosphite,
- au plus 15 % d'acide phosphoreux.

35 7 - Procédé selon l'une des revendications I à 6, caractérisé en ce qu'on utilise comme base minérale, la soude, la potasse ou l'ammoniaque.

8 - Procédé selon l'une des revendications I à 7, caractérisé en ce que la réaction de saponification et neutralisation



est effectuée en continu dans un réacteur, a pH compris environ entre 7 et 8 et à une température de 65 à 85°C.

9 - Procédé selon l'une des revendication I à 7, caractérisé en ce que la réaction de saponification et de neutralisation est effectuée en continu en deux phases, la première à une température de 30 à 60°C, à un pH au plus égal à 4,5 et qu'on termine la réaction à un pH au plus égal à 8,5 à une température de 60 à 85°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications I à 9, caractérisé en ce que l'éthanol issu de la saponification et de la neutralisation est éliminé en continu par distillation sous forme d'un mélange hydroalcoolique.

II - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le mélange hydroalcoolique séparé par distillation est recyclé en continu dans la première phase du procédé.

15 12 - Procédé selon l'une des revendications I à II, caractérisé en ce que la double décomposition est effectuée en partant d'un excès jusqu'à 20 % en mole de sel hydrosoluble d'aluminium.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on met en jeu un excès allant jusqu'à 10 % en mole de sel hydrosoluble d'aluminium.

14 - Procédé selon l'une des revendications I à 13, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre du sulfate d'aluminium.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le sulfate d'aluminium est ajouté sous forme solide.

25 16 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le sulfate d'aluminium est ajouté sous forme d'une solution aqueuse.

17 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre du nitrate d'aluminium.

30 18 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise un aluminate alcalin et que l'on ajoute un acide fort jusqu'à un pH d'environ 4.

19 - Procédé selon l'une des revendications I à 18, caractérisé en ce que dans la phase de double décomposition, on ajoute au milieu réactionnel un sel minéral hydrosoluble.

35 20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le sel minéral hydrosoluble est du sulfate de sodium.



21-Monoéthylphosphite d'aluminium obtenu par le procédé selon l'une des revendications I à 18, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de grains de densité comprise entre 0,7 et 0,9 et de granulométrie moyenne de 100 à 350 microns.

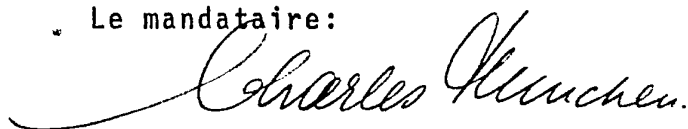
Dessins: 0 planches

15 page dont 1 page de garde

11 pages de description
3 pages de revendications

Luxembourg, le 23 mars 1979

Le mandataire:



Charles Munchen