

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **148916 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **5823/77**

(51) Int.Cl.⁴: **C 01 B 25/14**

(22) Indleveringsdag: **28 dec 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **30 jun 1978**

(44) Fremlagt: **18 nov 1985**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **29 dec 1976 DE 2659295**

(71) Ansøger: ***HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Frankfurt/Main, DE.**

(72) Opfinder: **Johannes *Krause; DE, Guenter *Reichert; DE, Franz *Mainzer; DE, Hermann *Niermann; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Fremgangsmåde til forøgelse af reaktiviteten af
phosphorpentasulfid**

DK 148916 B

0

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til forøgelse af reaktiviteten af phosphorpentasulfid, fremstillet ud fra phosphor og svovl ved temperaturer over smeltepunktet for phosphorpentasulfid og ved afkøling samt størkning af
5 den fremkomne smelte ved hjælp af en køleanordning.

Ved omdannelsen af phosphorpentasulfid (P_2S_5) til dialkyl- eller diaryldithiophosphorsyrer spiller phosphorpentasulfids reaktionsdygtighed en særlig rolle. Omsætningen af P_2S_5 med alkoholer eller phenoler er stærkt
10 exotherm, og overholdelsen af temperaturen er på grund af mulige sidereaktioner vigtig, således at der tidligere forelå afkølingsproblemer. Disse kunne til dels omgås ved anvendelse af sådant P_2S_5 , der havde en lav reaktivitet.

Der kendes forskellige metoder til fremstilling
15 af P_2S_5 med lav reaktivitet. Man går herved ud fra den kendsgerning, at P_2S_5 forekommer i to modifikationer, en krystallinsk med lav reaktivitet, og en amorf, højreaktiv form.

Ved langsom størkning i pander og blokke fås der
20 krystallinsk phosphorpentasulfid med lav reaktivitet, som senere må findeles. Denne tids- og arbejdsintensive metode er blevet afløst af fremgangsmåder, ved hvilke der først ved hurtig afkøling på køletromler eller lignende organer dannes et højreaktivt, til dels amorft P_2S_5 , der ved på-
25 følgende varmebehandling omdannes til krystallinsk P_2S_5 med lav reaktivitet (US-patentskrift nr. 3.023.086, US-patentskrift nr. 3.146.069, DE-patentskrift nr. 1.222.480).

I det omfang, i hvilket bedre køleprocesser er blevet kendt, og hurtigere omsætningshastigheder er blevet
30 påkrævet, kræves der mere højreaktivt P_2S_5 til industrielle formål. Dette fås som bekendt ved afkøling på kølebånd, køletromler eller dyppevalser, idet der som økonomisk forsvarlige kølemedier anvendes luft, vand eller damp. De anvendte stoffer tillader herved, f.eks. på grund af den begrænsede
35 varmeledning og de nødvendige materialestyrker og temperaturer, kun opnåelsen af en bestemt, maksimal reaktivitet

0

(DE-fremlægelsesskrift nr. 1.147.923).

Kravene om en yderst høj reaktivitet, således som den besiddes af amorft P_2S_5 , kunne således ikke opfyldes, hvorfor der hertil måtte anvendes en helt anden
5 metode (NL-offentliggørelsesskrift nr. 74.08284). Herved indrøres flydende P_2S_5 i en indifferent bratkølingsvæske. Bratkølingsvæsken skal have en høj fordampningsvarme (mere end 20 kcal. pr. kg) og et kogepunkt mellem 20 og 200°C. Ved denne metode, ved hvilken der fås højreaktivt, amorft
10 P_2S_5 , forekommer der problemer ved adskillelsen af fast P_2S_5 og opløsningsmiddel, samt derudover stort teknisk opbud og omkostninger til oparbejdning af opløsningsmidlet og tørringen af P_2S_5 .

Det har nu ifølge opfindelsen overraskende vist
15 sig, at man også væsentligt kan forøge og tilmed inden for visse grænser styre den givne udgangsreaktivitet af et på kendt måde med de sædvanlige køleanordninger fremstillet P_2S_5 , når man fra det på eller i køleanordningen anbragte phosphorpentasulfid straks adskiller den øvre, endnu fly-
20 dende del A fra den nedre, umiddelbart på kølefladen værende og allerede størknede del B, tilbagefører delen A til phosphorpentasulfidsmelten og fjerner den nedre del B fra køleanordningen og opfanger den som slutprodukt, hvorved man forøger reaktiviteten af delen B i det omfang,
25 i hvilket mængdeforholdet mellem del A og del B forøges.

Der opnås en minimal stigning af udgangsreaktiviteten til ca. det 1,5-dobbelte, når man indstiller på et mængdeforhold A:B på ca. 0,5:1,5.

En stigning af udgangsreaktiviteten til ca. det
30 dobbelte kan opnås med et mængdeforhold A:B på ca. 1:1.

Derimod kræves der til en maksimal stigning af udgangsreaktiviteten til ca. det 4-dobbelte et mængdeforhold A:B på ca. 3:1.

Adskillelsen af P_2S_5 fra kølefladen kan ske ved
35 hjælp af f.eks. knive eller skrabere.

Ved udgangsreaktivitet forstås her den reaktiivitet,

0 der nødvendigvis fås, når man til størkning afkøler og
opfanger den samlede mængde P_2S_5 , der hver gang befinder
sig på eller i køleanordningen. Reaktiviteten måles som
den temperaturstigning i $^{\circ}C$ pr. time, der opnås, når man
5 sætter 50 g P_2S_5 til 100 cm³ ethylhexanol ved 30 $^{\circ}C$ i et
kalorimeter.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres
i de følgende udførelseseksempler.

10 Eksempel 1

Phosphor og svovl omsættes i stœkiometriske
mængder i en reaktionsbeholder under omrœring i indiffe-
rent atmosfære. Det fremkomne, flydende P_2S_5 føres til
en samlebeholder og anbringes ved en temperatur på 400 $^{\circ}C$
15 på en vandkølet drejetallerken. Det størkner dœr til skæl
med en lagtykkelse på 1,4 mm. De afkœlede skæl sættes efter
en grov findeling til et kalorimeter, og reaktiviteten
måles. Der fås en udgangsreaktivitet på ca. 100 $^{\circ}C$ pr. time.

20 Eksempel 2

Efter eksempel 1 fremstillet P_2S_5 udtages fly-
dende fra samlebeholderen ved 400 $^{\circ}C$ og anbringes på en
vandkølet drejetallerken. Ca. de œvre 2/3 af det tilfœrte
 P_2S_5 afskrabes straks i flydende tilstand og føres tilbage
25 til samlebeholderen. De udsœendemæssigt glasagtigt størk-
nede, tynde skæl anbringes efter grov findeling i et
kalorimeter, og deres reaktivitet bestemmes. Den opnåede
reaktivitet udgœr 320 $^{\circ}C$ pr. time.

30 Eksempel 3

Såfremt der arbejdes analogt med eksempel 2, men
med den ændring, at ca. den œvre halvdel af det på dreje-
tallerkenen anbragte P_2S_5 afskrabes i flydende tilstand og
tilbageføres, fås der et slutprodukt med en reaktivitet på
35 200 $^{\circ}C$ pr. time.

0

Eksempel 4

Hvis man derimod afskraber de øvre 3/4 af det påførte P_2S_5 og fører dette ind i kredsløbet, andrager slutproduktets reaktivitet 420°C pr. time.

5

Den følgende tabel giver et overblik over de opnåede reaktiviteter:

Mængdeforhold mellem tilbageført og størknet	0:1	1:1	2:1	3:1
Reaktivitet i $^{\circ}\text{C}$ pr. time	100	200	320	420

0

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til forøgelse af reaktiviteten af phosphorpentasulfid, fremstillet ud fra phosphor og svovl ved temperaturer over smeltepunktet for phosphor-

5 pentasulfid og ved afkøling samt størkning af den fremkomne smelte ved hjælp af en køleanordning, k e n d e-

t e g n e t ved, at man fra det på eller i køleanordningen anbragte phosphorpentasulfid straks adskiller den øvre, endnu flydende del A fra den nedre, umiddelbart på kølefladen

10 værende og allerede størknede del B, tilbagefører delen A til phosphorpentasulfidsmelten og fjerner den nedre del B fra køleanordningen og opfanger den som slutprodukt, hvorved man forøger reaktiviteten af delen B i det omfang, i hvilket mængdeforholdet mellem del A og del B forøges.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 1147923

DE patent nr. 1222480

NL ansøgning nr. 7408284

US patenter nr. 3023086, 3146069.