

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145466 B



(21) Ansøgning nr. 1748/69

(51) Int.Cl.³ C 07 F 9/17

(22) Indleveringsdag 28. mar. 1969

(24) Løbedag 28. mar. 1969

(41) Alm. tilgængelig 6. okt. 1969

(44) Fremlagt 22. nov. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 5. apr. 1968, 1768151, DE

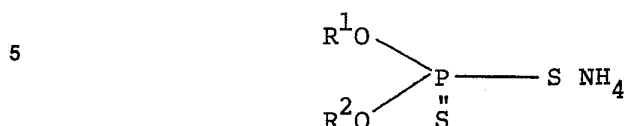
(71) Ansøger HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, 6230 Frankfurt/Main 80, DE.

(72) Opfinder Hilmar Roszinski, DE: Heinz Harnisch, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af ammoniumdialkyldithiophosphater i form af fritstrømmende krystalpulvere.

0 Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af ammoniumdialkyldithiophosfater med den almene formel



10 hvori R^1 og R^2 kan være ens eller forskellige alkylgrupper med 1-6 carbonatomer, i form af fritstrømmende krystalpulvere.

15 Det er kendt, at der ved omsætning af phosphorpen-
tasulfid med alkoholer kan fremstilles dialkyldithiophos-
phorsyrer. Det er endvidere kendt, at disse syrers salte
fås ved neutralisation. For de forskellige kationer be-
skrives i litteraturen forskellige veje til fremstilling

20 af dialkyldithiophosphorsyrernes salte.
En metode til fremstilling af ammoniumdialkyldi-
thiophosfater findes f.eks. beskrevet i USA-patentskrift
nr. 3.361.856. Ved denne kendte fremgangsmåde ledes en
ækvivalent mængde ammoniak til den pågældende dialkyldi-
thiophosphorsyre, der eventuelt foreligger opløst i et
indifferent opløsningsmiddel.

25 Der har dog hidtil ikke været kendt nogen frem-
gangsmåde, efter hvilken disse syrers kendte ammoniumsalte
kan fremstilles i ikke-sammenbægende form ud fra ikke-
vandige opløsninger.

30 Alle de umiddelbart nærliggende omsætningsbetingel-
ser mellem dialkyldithiophosphorsyrer og ammoniak i in-
differente opløsningsmidler fører til ammoniumsalte, som
trods høj renhed bager sammen til hårde klumper, uden at
disse ammoniumsalte er hygroskopiske eller ellers forandrer
deres kemiske beskaffenhed på en måde, som er til at iagt-
tage. Denne hårdning af materialet kan i høj grad ødelæg-
ge dettes videre anvendelse på grund af de ugunstige op-
35 lagringsegenskaber og i betydelig grad begrænse anvendel-
sen af dialkyldithiophosphorsyreens ammoniumsalte trods de-

0

res kemisk mangesidige anvendelighed, f.eks. som udgangs-
materialer til fremstilling af insecticider, og især i
sådanne tilfælde, i hvilke en forsendelse i forvejen er
nødvendig.

5

Det har nu overraskende vist sig, at der kan fås
et ikke-bagende ammoniumdialkyldithiophosphat med ovennævnte
almene formel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen,
som er ejendommelig ved, at de tilsvarende dialkyldithio-
phosphorsyrer blandes med en alkohol i et molforhold mel-
10 lem dialkyldithiophosphorsyre og alkohol på mindre end
1:0,25, fortrinsvis fra 1:0,3 til 1:0,5, at der til den
derved fremkomne blanding ledes gasformig ammoniak i en
mængde på maksimalt 1,02 mol, fortrinsvis 1,00 til 1,02
mol, pr. mol dialkyldithiophosphorsyre, og at det udfæl-
15 dede salt frafiltreres, udvaskes og tørres.

Ved en sådan fremgangsmåde vil man hensigtsmæssigt
som alkohol anvende en aliphatiske alkohol med 1-6 carbon-
atomer eller en blanding af sådanne alkoholer og fortrins-
vis sådanne alkoholer, der er let tilgængelige og lette
20 at fjerne bagefter. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen
er det især fordelagtigt, at der anvendes alkanoler, hvor
alkylgruppen svarer til den anvendte dialkyldithiophosphor-
syres alkylgrupper R^1 og/eller R^2 , idet omestring herved
undgås.

25

Endvidere er det ved fremgangsmåden ifølge opfin-
delsen særlig hensigtsmæssigt, at det frafiltrerede og
vaskede salt tørres ved temperaturer fra 15 til 110°C,
fortrinsvis ved hjælp af en luftstrøm på 20-50°C, hvorved
destruktion af det her omhandlede produkt undgås.

30

Med fordel sættes der ved fremgangsmåden ifølge
opfindelsen til blandingen af dialkyldithiophosphorsyre
og alkohol specielt aliphatiske og/eller aromatiske car-
bonhydrider med 5-8 carbonatomer eller tetrachlorcarbon
som indifferent opløsningsmiddel, idet forholdet mellem
35 opløsningsmidlets rumfang og dialkyldithiophosphorsyre/-
alkohol-blandingens rumfang er på maksimalt 5:1, fortrins-

0

vis ca. 1:1, da denne foranstaltning forbedrer de her omhandlede salters krystallisation. Hertil egner sig især cyclohexan, toluen eller benzen, som desuden er lette at fjerne ved tørringen.

5

Ved den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fastlagte arbejdsmåde bliver f.eks. ammoniumdimethyldithiophosphat - således som det tydeligt kan erkendes i mikroskop - i stedet for i fine nåle udfældet i grove hexagonalt udseende krystaller. Med krystalformens ændring er der dog, således som røntgenografiske undersøgelser afslører, ikke forbundet nogen ændring af den indre krystalstruktur. Til opnåelse af ændringen i krystalform er det nødvendigt, at der i fældningens begyndelse foreligger det nævnte dialkyldithiophosphorsyre/alkohol-forhold på højst 4:1. Selv om der ved de øvrige ammoniumdialkyldithiophosphater ikke derved sker nogen krystalformændring således som ved ammoniumdimethyldithiophosphat, lykkes det på denne måde ligeledes at få et ikke-bagende ammoniumdialkyldithiophosphat. Fældningen ved endnu højere alkohol/dialkyldithiophosphorsyre-forhold end 1:2 er ulønsom på grund af det hurtigt stigende salttab, uden der opnås en bedre produktkvalitet derved.

15

20

25

Ligeledes er det ubetinget nødvendigt at foretage dialkyldithiophosphorsyrens neutralisation med ammoniak under undgåelse af et væsentligt overskud, da saltet opløses i ammoniak, og der allerede ved overskridelse af et molforhold for ammoniak/syre på over 1,02 fås klæbrige produkter.

30

Tørringen af de på denne måde fældede salte skal ske skønsomt efter filtrering og vask, da der ellers allerede ved ringe sønderdeling atter fås klæbrige produkter. Bedst er tørringen ved hjælp af en varm luftstrøm. I de her anførte eksempler benyttes et vakuumsugefilter, hvor der suges varm luft gennem den vaskede filterkage.

35

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremkomne produkter bager heller ikke sammen ved lang opbevarings-

0

tid. De er ikke hygroskopiske og har en for denne klasse forbindelse høj renhed.

Følgende eksempler tjener til nærmere belysning af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

5

Eksempel 1

1 mol (158 g) rå dimethyldithiophosphorsyre fortyndes med 130 ml toluen. Til denne syre/toluen-blanding sættes 18 g methanol, og der tilledes under intensiv omrøring og afkøling til 21°C i løbet af 4 timer 1 mol (17 g) ammoniakgas. Ammoniumdimethyldithiophosphatet skiller derpå ved hjælp af et vakuumsugefilter fra den fremkomne opløsning, som indeholder forureningerne. Filterkagen vaskes derefter med 100 ml toluen. Dernæst tørres det hvide grovkrystallinske salt ved gennemsugning af luft af 30°C i løbet af 5 timer. Udbyttet udgør 150 g af et produkt med en renhed på 99%. Saltet er efter opbevaring i længere tid end 2 måneder ikke bagt sammen.

20

Eksempel 2

1 mol (158 g) rå dimethyldithiophosphorsyre fortyndes med 130 ml tetrachlorcarbon. Til denne syre/tetrachlorcarbon-blanding sættes 16 g methanol, og der tilledes under intensiv omrøring og køling til 30°C i løbet af 2 timer 1 mol (17 g) ammoniakgas. Ammoniumdimethyldithiophosphatet skilles derpå ved hjælp af et vakuumsugefilter fra den fremkomne opløsning, som indeholder forureningerne. Filterkagen vaskes derefter med 50 ml tetrachlorcarbon og 50 ml cyclohexan. Dernæst tørres det hvide, grovkrystallinske salt ved gennemsugning af luft af 30°C i løbet af 5 timer. Saltudbyttet udgør 85,2 vægtprocent af et produkt med en renhed på 98,2%. Saltet er efter opbevaring i længere tid end 2 måneder ikke bagt sammen.

30

0

Eksempel 3

1 mol (186 g) rå diethyldithiophosphorsyre fortyndes med 150 ml toluen. Til denne syre/toluen-blanding sættes 20 g ethanol, og under intensiv omrøring og køling til 21°C tilledes der i løbet af 2 timer 1 mol (17 g) ammoniakgas. Ammoniumdiethyldithiophosphatet skilles derpå ved hjælp af et vakuumsugefilter fra den fremkomne opløsning, som indeholder forureningerne. Filterkagen vaskes med 100 ml toluen. Dernæst tørres det hvide, krystallinske salt ved gennemsugning af luft af 40°C i løbet af 4 timer. Udbyttet udgør 188 g af et produkt med en renhed på 99,5%. Saltet er efter opbevaring i endnu længere tid end 4 måneder ikke bagt sammen.

15

Eksempel 4

1 mol (242 g) rå di-sek.butyldithiophosphorsyre fortyndes med 150 ml toluen. Til denne syre/toluen-blanding sættes 25 g sek.butanol, og der tilledes under intensiv omrøring og køling til 21°C i løbet af 2 timer 1 mol (17 g) ammoniakgas. Ammonium-di-sek.butyldithiophosphatet skilles derpå ved hjælp af et vakuumsugefilter fra den fremkomne opløsning, som indeholder forureningerne. Filterkagen vaskes derpå med 100 ml benzen. Derefter tørres det hvide, krystallinske salt ved gennemsugning af luft af 40°C i løbet af 3 timer. Udbyttet udgør 248 g af et produkt med en renhed på 99,1%. Saltet er efter opbevaring i længere tid end 4 måneder ikke bagt sammen.

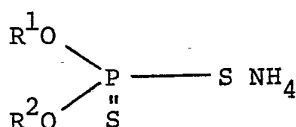
25

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af ammoniumdi-alkyldithiophosphater med den almene formel

5



hvor R^1 og R^2 betyder ens eller forskellige alkylgrupper med 1-6 carbonatomer, i form af fritstrømmende krystalpulvere, k e n d e t e g n e t ved, at de tilsvarende dialkyldithiophosphorsyrer blandes med en alkohol i et molforhold mellem dialkyldithiophosphorsyre og alkohol på mindre end 1:0,25, fortrinsvis fra 1:0,3 til 1:0,5, at der ledes gasformig ammoniak til den derved fremkomne blanding i mængder på maksimalt 1,02 mol, fortrinsvis 1,00 til 1,02 mol, pr. mol dialkyldithiophosphorsyre, og at det udfældede salt frafiltreres, udvaskes og tørres.

15

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes alkanoler, hvor alkylgruppen svarer til alkylgruppen R^1 og/eller R^2 i de anvendte dialkyldithiophosphorsyrer.

20

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det frafiltrerede og vaskede salt tørres ved temperaturer fra 15 til 110°C, fortrinsvis ved hjælp af en luftstrøm på 20-50°C.

25

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at der til blandingen af dialkyldithiophosphorsyre og alkohol sættes aliphatiske og/eller aromatiske carbonhydrider med 5-8 carbonatomer eller tetrachlorcarbon som indifferent opløsningsmiddel, hvorhos forholdet mellem opløsningsmiddelrumfanget og dialkyldithiophosphorsyre/alkohol-blandingens rumfang er på maksimalt 5:1, fortrinsvis ca. 1:1.

30

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der tilsættes cyclohexan, toluen eller benzen.

35

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 1166187.