



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

632 978

21 Gesuchsnummer: 15470/77

73 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 15.12.1977

72 Erfinder:
Dr. Johannes Krause, Hürth (DE)
Günter Reichert, Merten (DE)
Franz Mainzer, Hürth (DE)
Dr. Hermann Niermann, Erftstadt (DE)

24 Patent erteilt: 15.11.1982

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1982

54 Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Phosphorpentasulfid.

57 Eine gegebene Reaktivität von Phosphorpentasulfid, hergestellt aus Phosphor und Schwefel bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Phosphorpentasulfid und Abkühlen sowie Verfestigen der erhaltenen Schmelze auf einer Kühleinrichtung wird erhöht. Dabei trennt man von dem auf oder in die Kühleinrichtung gegebenen Phosphorpentasulfid den oberen, noch flüssigen Teil A sofort vom unteren, unmittelbar auf der Kühlfläche befindlichen und bereits verfestigten Teil B ab. Teil A wird in die Phosphorpentasulfidschmelze zurückgeführt und der untere Teil B wird von der Kühleinrichtung entfernt und aufgefangen. Dabei wird die Reaktivität des als Endprodukt aufgefangenen Teiles B des Pentasulfide in dem Masse erhöht, in welchem man das Mengenverhältnis des Teiles A zum Teil B vergrössert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erhöhung einer gegebenen Reaktivität von Phosphorpentasulfid, hergestellt aus Phosphor und Schwefel bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Phosphorpentasulfid und Abkühlen sowie Verfestigen der erhaltenen Schmelze auf einer Kühleinrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass man von dem auf oder in die Kühleinrichtung gegebenen Phosphorpentasulfid den oberen, noch flüssigen Teil A sofort vom unteren, unmittelbar auf der Kühlfläche befindlichen und bereits verfestigten Teil B abtrennt, Teil A in die Phosphorpentasulfidschmelze zurückführt und den unteren Teil B von der Kühleinrichtung entfernt und auffängt, wobei man die Reaktivität des als Endprodukt aufgefangenen Teiles B des Pentasulfides in dem Masse erhöht, in welchem man das Mengenverhältnis des Teiles A zum Teil B vergrößert.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur minimalen Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 1,5fache, ein Mengenverhältnis A:B von 0,5:1,5 einstellt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 2fache, ein Mengenverhältnis A:B von 1:1 einstellt.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur maximalen Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 4fache, ein Mengenverhältnis A:B von 3:1 einstellt.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Phosphorpentasulfid, hergestellt aus Phosphor und Schwefel bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Phosphorpentasulfid und Abkühlen sowie Verfestigen der erhaltenen Schmelze auf einer Kühleinrichtung.

Bei der Verarbeitung von Phosphorpentasulfid (P_2S_5) zu Dialkyl- oder Diaryldithiophosphorsäuren spielt die Reaktionsfähigkeit des P_2S_5 eine besondere Rolle. Die Umsetzung von P_2S_5 mit Alkoholen oder Phenolen ist stark exotherm und die Temperaturinhaltung wegen möglicher Nebenreaktionen wichtig, so dass in der Vergangenheit Kühlprobleme bestanden. Sie konnten zum Teil durch Verwendung von solchem P_2S_5 umgangen werden, das eine niedrige Reaktivität besass.

Für die Herstellung von niedrig-reaktiven P_2S_5 sind verschiedene Verfahren bekannt. Dabei geht man von der Tatsache aus, dass P_2S_5 in zwei Modifikationen vorkommt; einer kristallinen, niedrig-reaktiven und einer amorphen, hochreaktiven.

Bei langsamem Erstarren in Pfannen und Blöcken erhält man kristallines, niedrig-reaktives Phosphorpentasulfid, das anschliessend zerkleinert werden muss. Dieses zeit- und arbeitsintensive Verfahren ist abgelöst worden durch Verfahren, bei denen zunächst auf Kühltrömmeln oder ähnlichen Organen durch schnelle Abkühlung hochreaktives, teilweise amorphes P_2S_5 entsteht, das durch anschliessendes Temvern in kristallines, niedrig-reaktives überführt wird (US-PS 3,023,086; US-PS 3,146,069; DT-PS 1,222,480).

In dem Masse, in dem bessere Kühlprozesse bekannt und schnellere Durchsätze erforderlich wurden, wurde höher reaktives P_2S_5 für industrielle Zwecke benötigt. Dieses wird bekanntermassen durch Abkühlung auf Kühlbändern, Kühltrömmeln oder Tauchwalzen erhalten, wobei als Kühlmedien Luft, Wasser oder Dampf wirtschaftlich vertretbar sind. Die verwendeten Stoffe erlauben dabei, z.B. wegen der

begrenzten Wärmeleitung, der erforderlichen Materialstärken und Temperaturen, nur die Herstellung einer bestimmten, maximalen Reaktivität (DT-AS 1,147,923).

Den Forderungen nach äusserst hoher Reaktivität, wie sie amorphes P_2S_5 bestitzt, konnte so nicht entsprochen werden, so dass hierfür ein völlig anderer Weg beschritten wurde (NL-OS 74,08,284). Dabei wird flüssiges P_2S_5 in eine inerte Quenchflüssigkeit eingeröhrt. Die Quenchflüssigkeit muss eine grosse Verdampfungswärme ($> 20 \text{ kcal./kg}$) und einen Siedepunkt zwischen 20 und 200°C besitzen. Bei diesem Verfahren, das hochreaktives amorphes P_2S_5 liefert, gibt es Probleme bei der Trennung von festem P_2S_5 und Lösungsmittel, neben grossem Aufwand und Kosten für Aufarbeiten des Lösungsmittels und Trocknung des P_2S_5 .

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man auch die gegebene Ausgangsreakтивität eines in bekannter Weise mit den herkömmlichen Kühleinrichtungen hergestellten P_2S_5 wesentlich erhöhen und zugleich in gewissen Grenzen steuern kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung einer gegebenen Reaktivität von Phosphorpentasulfid, wie es weiter oben beschrieben ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man von dem auf oder in die Kühleinrichtung gegebenen Phosphorpentasulfid den oberen, noch flüssigen Teil A sofort vom unteren, unmittelbar auf der Kühlfläche befindlichen und bereits verfestigten Teil B abtrennt, Teil A in die Phosphorpentasulfidschmelze zurückführt und den unteren Teil B von der Kühleinrichtung entfernt und auffängt, wobei man die Reaktivität des als Endprodukt aufgefangenen Teiles B des Pentasulfides in dem Masse erhöht, in welchem man das Mengenverhältnis des Teiles A zum Teil B vergrössert.

Zu einer minimalen Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 1,5fache gelangt man vorzugsweise, wenn man ein Mengenverhältnis A:B von 0,5:1,5 einstellt.

Eine Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 2fache, lässt sich bei einem Mengenverhältnis A:B von 1:1 erreichen.

Dagegen ist zu einer maximalen Steigerung der Ausgangsreakтивität auf etwa das 4fache insbesondere ein Mengenverhältnis A:B von 3:1 erforderlich.

Die Trennung des P_2S_5 auf der Kühlfläche kann mit Hilfe von Messern, Wehren oder dergleichen durchgeführt werden.

Als Ausgangsreakтивität wird dabei diejenige Reaktivität verstanden, die man zwangsläufig erhält, wenn man das gesamte P_2S_5 , das sich jeweils auf oder in der Kühleinrichtung befindet bis zur Verfestigung abkühlt und auffängt. Gemessen wird die Reaktivität als der Temperaturanstieg in °C/h, der sich ergibt, wenn man 50 g P_2S_5 zu 100 cm³ Äthylhexanol bei 30°C in ein Kalorimeter gibt. Das Wesen der vorliegenden Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen verdeutlicht werden.

Beispiel 1

Phosphor und Schwefel wurden in stöchiometrischen Mengen in einem Reaktor unter Röhren in inerter Atmosphäre umgesetzt. Das erhaltene, flüssige P_2S_5 wurde einem Sammelgefäß zugeführt und bei einer Temperatur von 400°C auf einen wassergekühlten Drehteller abgelassen. Es erstarrte dort zu Schuppen von 1,4 mm Schichtdicke. Die abgekühlten Schuppen wurden nach grobem Zerkleinern in ein Kalorimeter gegeben und die Reaktivität gemessen. Es ergab sich eine Ausgangsreakтивität von ca. 100°C/h.

Beispiel 2

Nach Beispiel 1 hergestelltes P_2S_5 wurde aus dem Sammelgefäß flüssig bei 400°C auf einen wassergekühlten Drehteller abgelassen. Ca. die oberen 2/3 des aufgetragenen P_2S_5 wurden

sofort flüssig abgeschabt und in das Sammelgefäß zurückgegeben. Die im Aussehen glasig erstarren, dünnen Schuppen wurden nach grobem Zerkleinern in ein Kalorimeter gegeben und ihre Reaktivität bestimmt. Die erhaltene Reaktivität betrug 320°C/h.

Beispiel 3

Wurde analog Beispiel 2 gearbeitet, mit der Abänderung, dass etwa die obere Hälfte des auf den Drehsteller aufgetragenen P₂S₅ flüssig abgeschabt und zurückgeführt wurde, so wurde ein Endprodukt mit einer Reaktivität von 200°C/h erhalten.

Beispiel 4

Wurden dagegen die oberen 3/4 des aufgetragenen P₂S₅ abgeschabt und im Kreislauf geführt, betrug die Reaktivität des Endproduktes 420°C/h.

- 5 Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Reaktivitäten:

| Mengenverhältnis von rückgeführt: verfestigtem | 0:1 | 1:1 | 2:1 | 3:1 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Reaktivität in °C/h | 100 | 200 | 320 | 420 |