



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO <b>463016</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>7-10-77</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 59 295.0	29 Diciembre 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C01B</b>	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION  
"Procedimiento para aumentar una reactividad establecida de penta-sulfuro de fósforo".

71 SOLICITANTE (S)  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
D 6230 Frankfurt/Main-80 (ALEMANIA)

72 INVENTOR (ES)  
Dr. Johannes Krause, Günter Reichert, Franz Mainzer y Dr. Hermann Niermann.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
Carlos Fernández Candales

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

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

El presente invento concierne a un procedimiento para aumentar la reactividad de pentasulfuro de fósforo, - preparado a partir de fósforo y azufre a temperaturas por encima del punto de fusión del pentasulfuro de fósforo, y  
5 enfriamiento así como consolidación y solidificación de la masa fundida obtenida, sobre un dispositivo refrigerante.

En la transformación de pentasulfuro de fósforo ( $P_2S_5$ ) en ácidos dialcohol- o diaril-ditiofosfóricos la reactividad del  $P_2S_5$  desempeña un papel especial. La reacción de  $P_2S_5$  con alcoholes o fenoles es fuertemente exotérmica, y el mantenimiento de la temperatura es importante a causa de posibles reacciones secundarias, de modo que en el pasado existían problemas para refrigeración. Estos pudieron ser solventados en parte mediante utilización de un  
15  $P_2S_5$  que poseía una baja reactividad.

Para la preparación de  $P_2S_5$  de baja reactividad se conocen diferentes procedimientos. En ellos se parte del hecho de que el  $P_2S_5$  se presenta en forma de dos modificaciones; una cristalina, de baja reactividad y otra amorfa, de alta reactividad.  
20

Al solidificar lentamente en calderos de colada y bloques se obtiene pentasulfuro de fósforo cristalino de baja reactividad, que a continuación debe ser desmenuzado. Este procedimiento, largo y de intenso trabajo, ha sido desplazado por procedimientos en los cuales, en primer término, sobre tambores de refrigeración u órganos similares mediante rápido enfriamiento resulta  $P_2S_5$  parcialmente amor-

fo de alta reactividad, que mediante atemperamiento subsiguiente es transformado en  $P_2S_5$  cristalino de baja reactividad (memorias de patente de los Estados Unidos 3.023.086 y 3.146.069; memoria de patente alemana 1.222.480).

5           A medida que se fueron conociendo mejores procesos de refrigeración y se hacían necesarios caudales de producción más rápidos, se necesitó para fines industriales  $P_2S_5$  de mayor reactividad. Este es obtenido, de modo conocido, por enfriamiento sobre bandas de refrigeración, 10 tambores de refrigeración o rodillos de inmersión, siendo económicamente aceptables como medios de refrigeración aire, agua o vapor de agua. Las sustancias utilizadas permiten en tal caso, por ejemplo a causa de la limitada conducción de calor, los necesarios espesores de material y las necesarias 15 temperaturas, sólo la producción de una determinada reactividad máxima (DT-AS 1.147.923).

Los requisitos de una reactividad extremadamente elevada, tal como la posee el  $P_2S_5$  amorfo, no pudieron ser satisfechos de este modo por lo que para ello se hubo de 20 recorrer un camino enteramente diferente (NL - OS = memoria da publicación holandesa 74,08,284). En tal caso se incorpora con agitación  $P_2S_5$  líquido en un líquido inerte de enfriamiento rápido. El líquido de enfriamiento rápido debe poseer un gran calor de evaporación (mayor de 20 kcal./kg) 25 y un punto de ebullición entre 20 y 200°C. En este procedimiento, que proporciona  $P_2S_5$  amorfo de alta reactividad, se presentan problemas para la separación de  $P_2S_5$  sólido y

de disolvente, además de un elevado gasto y altos costos -  
para el tratamiento del disolvente y el secado del  $P_2S_5$ .

Se ha encontrado ahora de modo sorprendente que  
también se puede elevar esencialmente la reactividad de -  
5 partida establecida de un  $P_2S_5$  preparadó de manera conoci-  
da con los equipos de refrigeración habituales, y al mismo  
tiempo se puede controlar aquélla en ciertos límites, si -  
del pentasulfuro de fósforo vertido sobre o en un equipo -  
de refrigeración se separa la parte A, superior, todavía -  
10 líquida, inmediatamente respecto de la parte B inferior, -  
que se encuentra directamente sobre la superficie de refri-  
geración y ya está solidificada, se devuelve la parte A a  
la masa fundida de pentasulfuro de fósforo, y la parte B -  
inferior se retira del equipo de refrigeración, y se reco-  
15 ge. En tal caso se aumenta la reactividad de la parte B -  
del pentasulfuro de fósforo recogida como producto final -  
en el grado en que se aumenta la proporción cuantitativa -  
de la parte A a la parte B.

Se llega a un aumento mínimo de la reactividad -  
20 de partida hasta aproximadamente un valor 1,5 veces mayor,  
si se ajusta una proporción cuantitativa de A : B de apro-  
ximadamente 0,5 : 1,5.

Un aumento de la reactividad de partida a aproxi-  
madamente el valor 2 veces mayor se puede lograr con una -  
25 proporción cuantitativa de A : B de aproximadamente 1 : 1.

Por el contrario, para un aumento máximo de la -  
reactividad de partida a aproximadamente un valor 4 veces

mayor se necesita una proporción cuantitativa de A:B de -  
aproximadamente 3:1.

La separación del  $P_2S_5$  sobre la superficie de -  
refrigeración se puede llevar a cabo con ayuda de cuchi -  
5 llas, diques o elementos similares.

Como reactividad de partida se entiende en el -  
presente caso la reactividad que se obtiene forzosamente -  
cuando todo el  $P_2S_5$ , que se encuentra en cada caso sobre o  
en el equipo de refrigeración, es enfriado hasta la solidi -  
10 ficación y recogida. Se mide la reactividad como el aumen -  
to de la temperatura en  $^{\circ}C/hora$ , que resulta cuando se in -  
troducen en un calorímetro 50 g de  $P_2S_5$  a  $100\text{ cm}^3$  de etil -  
hexanol a  $30^{\circ}C$ . La esencia del presente invento deberá --  
aclararse con ayuda de los siguientes ejemplos:

15

EJEMPLO 1:

Fósforo y azufre fueron hechos reaccionar en can -  
tidades estequiométricas en un reactor, con agitación, en -  
atmósfera inerte. El  $P_2S_5$  líquido obtenido fue introducido  
en un recipiente colector y fue dejado a una temperatura de  
20  $400^{\circ}C$  sobre una bandeja rotatoria refrigerada con agua. Allí  
se solidificó a la forma de escamas de 1,4 mm de espesor de  
capa. Las escamas enfriadas fueron introducidas, después de  
desmenuzamiento a tamaño grueso, en un calorímetro y se mi -  
dió la reactividad. Resultó una reactividad de partida de -  
25 aproximadamente  $100^{\circ}C/hora$ .

EJEMPLO 2:

$P_2S_5$  preparado según el Ejemplo 1 fue descargado desde el recipiente colector, en forma líquida a  $400^\circ C$ , sobre una bandeja rotatoria refrigerada con agua. Alrededor de los  $2/3$  superiores del  $P_2S_5$  alimentado fueron inmediatamente retirados por raspado en forma líquida y se devolvieron al recipiente colector. Las escamas delgadas, solidificadas, con aspecto vítreo, fueron introducidas después de desmenuzamiento a tamaño grueso en un calorímetro y se determinó su reactividad. La reactividad obtenida fue de  $320^\circ C/hora$ .

EJEMPLO 3:

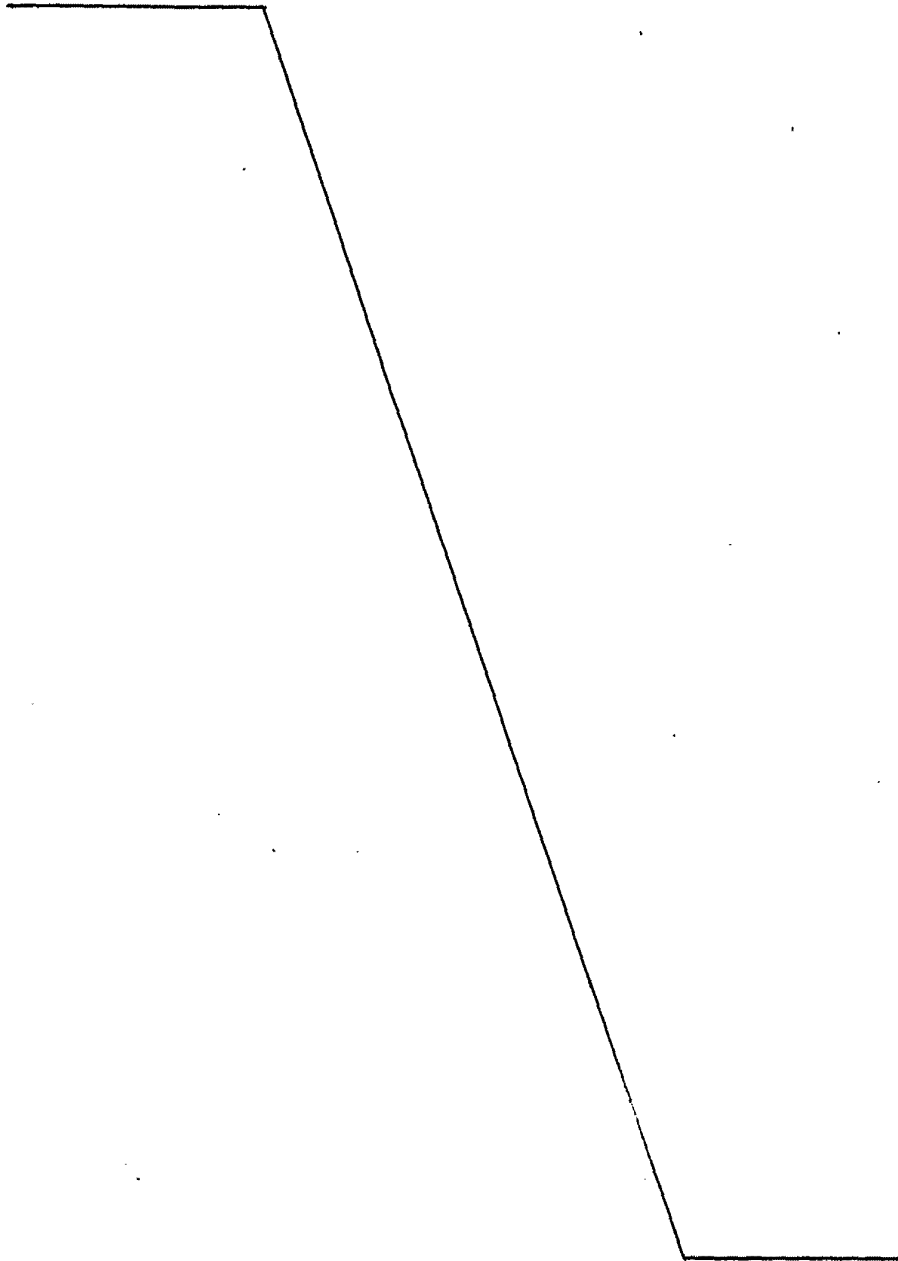
Se trabajó análogamente al Ejemplo 2, con la modificación de que se separó por raspado y se devolvió en forma líquida aproximadamente la mitad superior del  $P_2S_5$  alimentado sobre la bandeja rotatoria, se obtuvo un producto final con una reactividad de  $200^\circ C/hora$ .

EJEMPLO 4:

Por el contrario, cuando se retiraron por raspado los  $3/4$  superiores del  $P_2S_5$  alimentado y se condujeron al circuito, la reactividad del producto final fue de  $420^\circ C/hora$ .

La siguiente tabla proporcione una visión general acerca de las reactividades obtenidas:

Proporción cuantitativa de producto de vuelta; solidificado	0 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1
Reactividad en °C/hora	100	200	320	420



- REIVINDICACIONES -

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para aumentar una reactividad establecida de pentasulfuro de fósforo, preparado a partir de fósforo y azufre a temperaturas por encima del punto de fusión del pentasulfuro de fósforo y enfriamiento así como solidificación de la masa fundida obtenida sobre un equipo refrigerador, caracterizado porque del pentasulfuro de fósforo vertido sobre o en el equipo refrigerante se separa - la parte A superior, todavía líquida, inmediatamente respecto de la parte B inferior que se encuentra directamente sobre la superficie de refrigeración y ya está solidificada, se devuelve la parte A a la masa fundida de pentasulfuro de fósforo, y la parte inferior B se retira del equipo refrigerador y se recoge, aumentándose la reactividad de - la parte B del pentasulfuro recogido como producto final - en el grado en que se aumenta la proporción cuantitativa - de la parte A a la parte B.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque para el aumento mínimo de la reactividad de partida hasta aproximadamente un valor 1,5 veces mayor, se ajusta una proporción cuantitativa de A : B de - aproximadamente 0,5 : 1,5.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque para el aumento de la reactividad de partida a aproximadamente un valor 2 veces mayor; se ajusta una proporción cuantitativa de A:B de aproximadamente 1:1.



4.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para el aumento máximo de la reactividad de partida a un valor aproximadamente 4 veces mayor, se ajusta una proporción cuantitativa de A : B de aproximadamente 3 : 1.

5.- "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR UNA REACTIVIDAD ESTABLECIDA DE PENTASULFURO DE FOSFORO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 OCT. 1977

CARLOS FERNÁNDEZ CÁMPELA  
P P

*[Handwritten mark]*