

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761183 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 761183

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.04.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.04.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.10.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.04.1975 DE 2519299

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa Ag, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt/Main, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Prescher, Günter, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Weiberg, Otto, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Waldmann, Helmut, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Seifert, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä perpropionihappoliuoksen valmistamiseksi

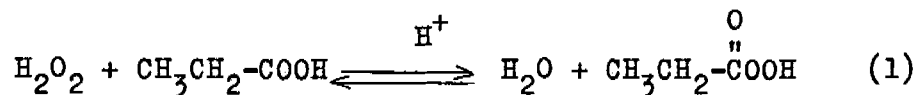
Framställning av perpropionsyralösningar

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main,
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

Menetelmä perpropionihappoliuosten valmistamiseksi - Förfarande för
framställning av perpropionsyralösningar

Esiteltävä keksintö kohdistuu menetelmään perpropionihapon valmistami-
seksi vetyperoksidista ja propionihaposta.

Perpropionihapon synteesi vetyperoksidista ja propionihaposta on tun-
nettu (Swern, Organic Peroxides I, Wiley. 1970 sivut 369-372). Vetyperoksi-
din reagoittaminen propionihapon kanssa tapahtuu happamen katalyytin läsnä-
ollessa yhtälön (1) mukaisesti:



tasapainoseokseksi, joka sisältää perpropionihappoa, propionihappoa, vetype-
roksidia, vettä ja hapanta katalyyttiä. Perpropionihapon pitoisuus määräy-
tyy lähtöaineiden pitoisuuksien ja vetyperoksidin ja propionihapon lähtö-
moolisuhteesta. Yleensä käytetään vetyperoksidia 30-90 paino-%:sina pitoi-
suuksina, edullisesti 50-70 paino-%:sena. Propionihappo lisätään puhtaassa
muodossa tai vesiliuoksena.

Happamiksi katalyyteiksi soveltuvat mineraalihatot, esimerkiksi rikkihappo, happamat suolat kuten esimerkiksi natriumvetysulfaatti tai myös kationinvaihtajat, jotka perustuvat sulfonoituihin, osittain verkoitettuihin polystyroleihin H^+ -ionimuodossa. Näiden katalyyttien määrää voidaan vaihdella laajoissa rajoissa.

Yhtälön (1) mukaan muodostuneita seoksia voidaan tunnetulla tavalla käyttää hapetusreaktioihin.

Yhtälön (1) mukaisesti muodostuneita tasapainoseoksia esiintyy myös menetelmissä valmistettaessa vedettömiä perpropionihappoliuoksia välituotteina (DT-OS 2 262 970).

On siten mitä tärkeintä mainittujen reaktioseosten valmistaminen ja käyttö räjähdysvarmoissa olosuhteissa.

On tunnettua, että vetyperoksidin vesiliuos, erikoisesti väkevöitynä, voi muodostaa orgaanisten aineiden kanssa räjähdyskykyisiä ja räjähdysvaarallisia seoksia. Samoin tunnetaan alempien perkarbonihappojen räjähdyskyky sellaisinaan tai liuoksissaan. Yllättävästi on osoittautunut, että reaktioseokset, joita muodostuu reagoitettaessa vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa yhtälön (1) mukaisesti, ovat räjähdysvaarallisia jopa käytettäessä 50 paino-% vetyperoksidia, so. painosuhteessa vetyperoksidi: vesi = 1, sekä vedetöntä propionihappoa. Nyt on yllättävästi havaittu, että perpropionihappoa voidaan valmistaa reagoittamalla vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa räjähdysvarmoissa olosuhteissa, jos vetyperoksidin reaktio propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa suoritetaan käyttämällä lähtömoolisuhteena vetyperoksidi: propionihappo pienempää kuin 1,4:1, reaktiolämpötila rajoitetaan korkeintaan $60^{\circ}C$:een ja painosuhte vetyperoksidi (100 paino-%): vesi ennen reaktion alkua propionihapon kanssa rajoitetaan korkeintaan arvoon noin 1,2 ja rikkihappopitoisuus reaktioseoksessa on tällöin 10-40 painoprosenttia.

Odotusten vastaisesti termisessä rasituksessa käyttäen osittaista, määrättyä sulkemista teräshylsyihin ja rasitettaessa reaktioseosta aloitepanoksen räjähdysiskulla suljettuna teräsputkeen (Explosivstoffe 9,4 (1961)) havaittiin, että yhtälön (1) mukaisesti muodostuvat reaktioseokset ovat silloin räjähdysvarmoja, kun lähtömoolisuhte vetyperoksidi: propionihappo rajoitetaan pienemmäksi kuin 1,4:1 edullisesti arvoon 0,8-1,3:1 reaktiolämpötila rajoitetaan korkeintaan arvoon $60^{\circ}C$ ja painosuhte vetyperoksidi (100 paino-%): vesi ennen reaktion alkua propionihapon kanssa rajoitetaan korkeintaan arvoon noin 1,2 ja rikkihappopitoisuus reaktioseoksessa on 10-40 paino-%.

Lähtömoolisuhteen vetyperoksidi: propionihappo suurentaminen esimerkiksi arvosta 1,3 arvoon 1,5 samaa vetyperoksidin lähtöpitoisuutta käyttäen antaa

jo reaktioseoksen, jonka ominaisuudet 60°C:ssa vastaavat suurbrisantista räjähdysainetta.

Reaktiolämpötila reaktioseoksia valmistettaessa on yleensä välillä 20-60°C, edullisesti 30-45°C ja erikoisen edullisesti 35-40°C.

Keksintöä esitellään seuraavassa kokeiden avulla, jossa yhteydessä selitetään myös käytetty räjähdysvaarallisuuden käsite.

Esimerkki

Aineiden räjähdysvaarallisuuden määrittämiseksi on olemassa erilaisia menetelmiä. Esiteltävää keksintöä varten käytettiin reaktioseosten räjähdysvaarallisuuden määrittämiseen, joita saadaan reagoitettaessa vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa, käyttäytymistä termisessä rasituksessa osittaista, määrättyä sulkua käyttäen ja käyttäytymistä aloitepanoksen räjähdysiskun suhteen.

Eräs menetelmä räjähdyskykyisten aineiden herkkyyden määrittämiseksi termisen rasituksen suhteen, mikä johtaa toisistaan eroittuvien, vertailukelpoisten lukuarvojen saamiseen, on aineen kuumentaminen teräshylsyssä, joka on suljettu määrätyn aukon omaavalla suutinlevyllä. Teräshylsy on valmistettu syvävetolevystä ja on sen sisäläpimitta 24 mm, pituus 75 mm ja seinämän paksuus 0,5 mm. Avoimesta päästään on hylsy varustettu kiinnityksenkaalla. Hylsy suljetaan pyöreällä, porauksella varustetulla suutinlevyllä. Käytetään suutinlevyjä, joiden sylinterimäisten virtausaukkojen läpimitat ovat seuraavat: 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 16, 20 mm.

Tutkittavaa ainetta sijoitetaan teräshylsyihin, jolloin katalyyttisen hajaantumisen estämiseksi teräshylsyn seinämät voidaan varustaa polyteeniä tai vastaavaa materiaalia olevalla päällysteellä. Ainenäytteen tilavuus on noin 27 ml. Termistä rasitusta varten johdetaan 4 Teclu-polttimosta keskimäärin 2,4 kcal/sek oleva lämpömäärä. Kolmessa kokeessa täytyy tapahtua vähintään yksi räjähdys, jolloin hylsy hajoaa kolmeen tai useampaan osaan ("rajaläpimitta"). Täten määritetty rajaläpimitta on mitta tutkittavan aineen termiselle herkkyydelle. Mitä suurempi rajaläpimitta on, sitä suurempi on terminen herkkyys. Arvoja 2-2,5 mm pidetään siirtymäarvoina vaaralliselle alueelle. Myöhemmin esitettävässä taulukossa on esitetty tulokset reaktioseosten tutkimuksista edelläesitetyn menetelmän mukaisesti.

Lisätietojen saamiseksi reaktioseosten räjähdysvaarallisuudesta tutkittiin reaktioseosten käyttäytymistä aloitepanoksen räjähdysiskun aiheuttaman rasituksen suhteen suljetussa tilassa. Tätä varten kohdistettiin 940 millilitraan reaktioseosta suljettuna 5 cm:n teräsputkeen aloitepanoksen räjähd-

dysisku saatuna 50 grammasta heksogeenia, joka sisälsi 5 % vahaa. Tässä tapauksessa kovennettiinolosuhteita vielä siten, että lämpötila nostettiin 60°C:een ja reaktioseokseen johdettiin happea siten, että lisättiin palladiumilla päällystettyä kvartssia. Tutkimuksissa käytettiin saumattomaksi vedettyä 5 cm:n läpimittaista teräsputkea, jonka seinämän paksuus oli 5 mm ja pituus 500 mm ja johon oli hitsaamalla liitetty pohja. Avoin pää suljettiin kuvulla, jonka sisälle oli kiinnitetty aloitepanos. Kuvussa oli poraus räjähdyskapselilla varustettua sähkönallia varten. Tämä menetelmä antaa selvän tuloksen aineen räjähdyskyvystä ja samalla voidaan havaita jatkuuko aloitettu räjähdys täysin, osittain tai ei lainkaan ja särkyykö putki pirstaleiksi. Tutkittavat reaktioseokset valmistettiin annetun pitoisuuden omaavasta vetyperoksidista käyttäen vedetöntä propionihappoa ja väkevöityä rikkihappoa. Rikkihapon osuus oli 30 paino-%:ttia laskettuna vesipitoisen vetyperoksidin ja propionihapon seoksesta.

Teräshylsykokeiden ja 5 cm:n läpimittaisten teräsputkikokeiden tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

Painosuhte vetyperoksidi:vesi lähtövetyperoksidissa	Lähtömoolisuhte vetyperoksidi: propionihappo	Teräshylsy rajaläpimit- ta	5 cm:n teräsputki aloitepanoksen kanssa
1) 1,0	0,5	1,5	-
2) 1,0	0,8	-	ei räjähdystä
3) 1,0	1,0	2	ei räjähdystä
4) 1,0	1,2	-	ei räjähdystä
5) 1,0	1,5	2,5	täyd.räjähdys
6) 1,22	0,8	2	ei räjähdystä
7) 1,22	1,0	2	ei räjähdystä
8) 1,22	1,2	2,5	ei räjähdystä
9) 1,22	1,3	-	ei räjähdystä
10) 1,22	1,4	-	täyd.räjähdys
11) 1,22	1,5	4	

Kuten taulukosta voidaan nähdä, joudutaan räjähdysvaaralliselle alueelle, jos painosuhte vetyperoksidi: vesi lähtövetyperoksidissa rajoitetaan korkeintaan arvoon 1,22, kuitenkin jos lähtömoolisuhte vetyperoksidi: propionihappo nostetaan arvoon 1,4 - 1,5.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä perpropionihapon valmistamiseksi reagoittamalla vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa räjähdysvarmoissa olosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että vetyperoksidin reaktio propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa suoritetaan käyttäen lähtömoolisuhteenä vetyperoksidi:propionihappo pienempää kuin 1,4:1, reaktiolämpötila rajoitetaan korkeintaan arvoon 60°C ja painosuhde vetyperoksidi (100 paino-%): vesi rajoitetaan korkeintaan arvoon 1,2, jolloin rikkihappopitoisuus reaktioseoksessa on 10-40 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan $30-45^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa.

Patentkrav :

1. Förfarande för framställning av perpropionsyra genom omsättande av väteperoxid med propionsyra i närvaro av svavelsyra under explosions-säkra förhållanden, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför omsättningen av väteperoxid med propionsyra i närvaro av svavelsyra vid ett insatsmolförhållande väteperoxid : propionsyra av mindre än 1,4:1, begränsar omsättningstemperaturen till maximum 60°C och viktförhållandet väteperoxid (100 G%) : vatten före begynnandet av omsättningen med propionsyra till maximalt 1,2 , varvid svavelsyrakoncentrationen i reaktionsblandningen uppgår till 10-40 G%.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man genomför omsättningen vid en reaktionstemperatur av $30-45^{\circ}\text{C}$.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 14 226 2970

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Kanada - Kanada P 744391

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

4.5.82

J. Kelle

Allekirjoitus