



3 2 0 1 0 4

3 2 0 1 0 4

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO SORBICO Y DE SUS SALES".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Se conocen ya varios procedimientos para la obtención de ácido sórbico. Un procedimiento particularmente económico parte del producto polimérico de reacción (poliéster) que se obtiene cuando se hace reaccionar crotonaldehído con ceteno, en un disolvente inerte, en presencia de una sal de ácido graso de un metal bivalente de los subgrupos II a VIII del sistema periódico como catalizador, según la Patente alemana número 1.042.573. Partiendo del poliéster, puede obtenerse ácido sórbico por distintos procedimientos.

10 Así, el poliéster puede ser saponificado por calentamiento con lejía alcalina, formándose en un primer momento las sales correspondientes de los ácidos beta-hidroxicarboxílicos sin saturar. Mediante subsiguiente tratamiento ácido a elevada temperatura, los ácidos hidroxicarboxílicos

320104

MAY



se deshidratan formando una mezcla de ácidos hexadienocarboxílicos isómeros de posición, constituyendo el ácido trans-2-trans-4-hexadienocarboxílico (ácido sórbico) la parte principal. Además, el poliéster puede ser transformado directamente en ácido sórbico por tratamiento a 70-80° C. con ácidos minerales fuertes, particularmente ácido clorhídrico concentrado, sin aislamiento de sales de los ácidos beta-hidroxycarboxílicos sin saturar. Una tercera posibilidad para la obtención de ácido sórbico consiste, por fin, en la disociación térmica del poliéster a temperaturas de 190-210° C. (Memoria alemana asequible al público nº 1.049.852). Sobre la saponificación alcalina o ácida, este procedimiento ofrece la ventaja de que se ahorran considerables cantidades de lejía y de ácido. Además, queda suprimida la eliminación de aguas residuales de elevado contenido de sales. La disociación térmica del poliéster se verifica de manera particularmente ventajosa en presencia de un disolvente inerte de un punto de ebullición, medido a presión normal, comprendido entre 150° y 300° C., y que al propio tiempo sirve como disolvente del poliéster y como medio de arrastre para la destilación del ácido sórbico en la mezcla caliente de poliéster y de disolvente (Patente alemana número 1.059.899). Para obtener rendimientos satisfactorios por el procedimiento de la disociación térmica, es necesario añadirle como catalizador al poliéster, y respectivamente a la mezcla que lo contiene, hidróxido alcalino o sales de reacción alcalina de ácidos orgánicos, de una acidez inferior a la del ácido sórbico o del sorbato alcalino. La ejecución técnica de este procedimiento consiste en calentarse la mezcla constituida por poliéster, medio de arrastre y catalizador a temperaturas comprendidas entre 150 y 220° C., destilándose a una presión reducida de manera correspondiente, al propio tiempo que el disolvente indiferente, la mezcla de ácidos hexadiénicos que se forma por disociación del poliéster. En la disociación térmica del poliéster, se forman, según la calidad del producto bruto empleado, cantidades distintas de productos gaseosos de descomposición, y particularmente hidrocarburos no saturados y anhídrido carbónico, que son extraídos de manera corriente por el dispositivo (bomba, inyector de vapor) que produce la reducción de presión. Además, se forma en el reactor un residuo polímero que, en las condiciones de trabajo, constituye un líquido viscoso el cual, al enfriar, se solidifica formando una masa vítrea y frágil. Para manejar mejor el residuo, es ventajoso añadirle a la mezcla materias que, sin destilar ni intervenir en

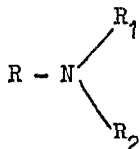
320104

8 MAY



50 la reacción, actúan a modo de licuadores de residuo y que, incluso después de enfriamiento, mantienen en estado flúido el residuo (Patente alemana nº 1.064.054).

Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para la obtención de ácido sórbico y de sus sales por disociación térmica del poliéster obtenido
55 partiendo de crotonaldehído y de ceteno en presencia de un disolvente, caracterizado por verificarse la disociación del poliéster en presencia de una amina secundaria o terciaria, alifática o alicíclica, que hierve a presión normal por encima de los 100° C. Mediante el empleo de aminas
60 en lugar de hidróxido alcalino y respectivamente de sales de metales de reacción alcalina, es posible aumentar considerablemente el rendimiento de ácido sórbico. La mayoría de las aminas adecuadas pueden estar representadas por la fórmula



65

En el caso de la presencia de aminas terciarias, R, R₁ y R₂ representan grupos alquilo o cicloalquilo iguales o distintos. Estos grupos pueden estar interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o uno o varios grupos >NR₃, teniendo R₃ el mismo significado que R, aunque no tiene que ser idéntico a éste. Estos átomos de oxígeno y respectivamente
70 grupos >N R₃ tienen que estar enlazados cada uno con dos átomos de carbono. R, R₁ y R₂ como grupos cicloalquilo forman preferiblemente anillos de 5 o 6 miembros. R₁ y R₂, como simples grupos alquilo, pueden también estar enlazados a través de un átomo de carbono, de oxígeno o de nitrógeno formando un anillo heterocíclico, preferiblemente de 5 o 6 miembros,
75 por ejemplo un anillo de pirrolidina, de piperidina, de piperazina o de morfolina. Preferiblemente, R, R₁ y R₂ tienen menos de 24 átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse también aminas en las cuales uno o varios de los restos enlazados con un átomo de nitrógeno secundario o terciario posee más de 24 átomos de carbono. R₁, R₂ y R₃ pueden por fin poseer sustituyentes inertes a la reacción, por ejemplo restos de arilo,
80 grupos alcoxi o grupos ariloxi. Asimismo, pueden estar sustituidos por grupos amino primarios o grupos arilamino, por los cuales la disociación

320104



85 térmica no es catalizada perceptiblemente, y que por tanto, en el presente caso, tienen que ser considerados como grupos inertes a la reacción.

En el caso de la presencia de aminas secundarias, R es hidrógeno.

90 Han resultado particularmente eficaces aquellas aminas secundarias a cuyo átomo secundario de nitrógeno está enlazado un grupo alquilo inferior. Las aminas terciarias más eficaces poseen 2 grupos alquilo inferiores y uno de los restos de cadena más larga mencionados anteriormente.

95 El punto de ebullición de las aminas empleadas, medido a presión normal, se encuentra por encima de los 100° C., y convenientemente por encima de los 150° C. Se pueden emplear las aminas aisladas o en mezcla. Las aminas no necesitan estar presentes en forma pura, sino que bastan también los productos industrialmente puros o las mezclas industriales de aminas. Como representantes individuales menciónense, por ejemplo, la metiloctadecilamina, la dimetiloctadecilamina, la dibutildodecilamina, la N,N',N,N'-tetrametilhexametilenodiamina, la N,N,N'-trimetil-N'-feniletilenodiamina, la N-octadecilpirrolidina, la N-octadecilpiperidina, la N-dodecilmorfolina, la N,N'-dipropilpiperacina, la alfa-hexilpirrolidina, la tritilenotetramina, la etil-bis- $\sqrt{\beta}$ -etilaminoetil- $\sqrt{\gamma}$ amina, la 1-octildietilenotriamina, el etilenoglicol-bis- $\sqrt{2}$ -metilaminoetiléter $\sqrt{}$, y sus mezclas.

105 En la obtención de ácido sórbico libre, que según la invención es preferida con frecuencia, se mezcla el poliéster con la amina y con un disolvente indiferente, de alto punto de ebullición, que es adecuado simultáneamente como medio de arrastre del ácido sórbico. La amina es empleada para ello en cantidades de 0,5 - 10, y preferiblemente de un 2-5% en peso referido al poliéster. Naturalmente, pueden también emplearse cantidades superiores de amina. Sin embargo, no se consigue con ello mejora técnica

110 alguna adicional. Como disolvente, se emplean por ejemplo uno o varios de los disolventes mencionados en la Patente alemana Nº 1.059.899 - especialmente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos - sus éteres, o también los nitroderivados de hidrocarburos aromáticos, como el nitrobenzol y el nitrotoluol. Los puntos de ebullición de estos disolventes se encuentra, a presión normal, entre 150 y 300° C. En general, el disolvente

115 es empleado en una cantidad en peso superior en 1 a 15 veces, referida al poliéster.

El modo del empleo de las aminas depende del procedimiento empleado en cada caso para la disociación térmica del poliéster. Así, es posible

320104

18 MA



120 disolver la amina en la mezcla del poliéster para transformar y del disolvente y conducir dicha solución al reactor calentado. Pero también es posible, especialmente cuando la conducción del procedimiento es continua, dosificar la amina directamente en el reactor, o poner la amina en el reactor y conducir en circuito el residuo que contiene la amina.

125 Otrá forma de ejecución del procedimiento, que conduce a la obtención de sales del ácido sórbico, consiste en que se emplea la amina en exceso con respecto al poliéster, y en la mayoría de los casos también en una cantidad en peso superior en 1 a 15 veces, sirviendo al propio tiempo la amina como catalizador de la disociación térmica del poliéster y de medio de
130 arrastre del ácido sórbico. En esta forma de ejecución, se forma primero, de la amina y ácido sórbico, la correspondiente sal de amina. Esta es transformada luego con un adecuado compuesto metálico en la correspondiente sal metálica, volviendo a liberarse la amina. Como la obtención de sales alcalinas - y particularmente de sorbato de potasio y de sales alcalinotérreas, especialmente de sorbato de calcio, que como el ácido sórbico mismo desempeñan un importante papel como materias conservadoras de alimentos - es particularmente interesante, se transforma la sal de amina del ácido sórbico, obtenida después de la disociación térmica en solución en el exceso de amina,
135 por conocidos procedimientos y con particular frecuencia con hidróxidos, óxidos, carbonatos, bicarbonatos u otras sales de reacción alcalina de los metales alcalinos o alcalinotérreos. La amina que se libera es conducida convenientemente en circuito.

140 Como poliéster se emplean con preferencia productos de transformación obtenidos en la fabricación industrial partiendo de ceteno y de crotonaldehído, en presencia de una sal de ácido graso con cuando menos 4 átomos de C en el resto de ácido graso y de un metal bivalente o de valencia superior del II a VIII grupo secundario del Sistema Periódico, por ejemplo según la Patente alemana nº 1.042.573. Pero también pueden emplearse otros poliésteres obtenidos partiendo de ceteno y de crotonaldehído. Así, por ejemplo,
145 pueden emplearse también poliésteres en presencia de azufre o de compuestos de azufre, como por ejemplo en el procedimiento para la isomerización de ácidos hexadiénicos, según se indica en la solicitud de Patente alemana F 42 014 IVb/12 o.

150 Es conveniente realizar la disociación del poliéster a presión reducida y destilar simultáneamente, con el disolvente como medio de arrastre, el
155 ácido sórbico que se libera. Las condiciones de disociación más favorables se encuentran a temperaturas comprendidas entre 160° y 220° C. y a presiones

320104



10 MAY

comprendidas entre 10 y 50 Torr.

160 Sobre los catalizadores conocidos hasta aquí para la disociación de
poliésteres, las aminas empleadas según la invención se distinguen por su
mayor eficacia, por lo cual - en igualdad de otras condiciones - producen
rendimientos más elevados de ácido sórbico. Además, en el procedimiento
según la invención se obtienen cantidades de productos de descomposición
165 gaseosos considerablemente inferiores que con el conocido empleo de hi-
dróxido alcalino o de sales de reacción alcalina. Por consiguiente, para
la producción de la presión reducida necesaria, bastan grupos más pequeños
que, por sus menores necesidades de energía, contribuyen a una mayor eco-
nomía del procedimiento. Las aminas empleadas según la invención se disuel-
ven perfectamente en el poliéster, en los medios de arrastre para conside-
170 rar y en las mezclas de poliéster y de medios de arrastre, mientras que los
hidróxidos alcalinos o sales alcalinas de ácidos orgánicos hasta aquí em-
pleados no se disuelven o distribuyen sino con dificultad, por lo cual pro-
vocan con facilidad perturbaciones debidas a la obstrucción de tuberías,
aparatos de medida o dispositivos de dosificación. Las aminas favorecen
175 además la acción de los licuadores de residuo empleados, de modo que la
cantidad de éstos puede ser reducida considerablemente.

Los ejemplos siguientes explican la invención. Como material inicial
sirve un producto de reacción que contiene poliéster, tal como el obtenido
según la Patente alemana nº 1.042.573. Este producto de reacción contiene
180 todavía partes que no pueden ser transformadas en ácidos de hexadieno, por
ejemplo polímeros de diceteno, resinas de crotonaldehido, etc. La parte trans-
formable en ácidos de hexadieno fué determinada mediante una cuidadosa este-
rificación con butanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado como ca-
talizador. Para una mejor comparación, incluso cuando se empleaban produc-
185 tos de reacción cualitativamente distintos, los rendimientos de ácido sór-
bico de los ejemplos son calculados con respecto a la parte del poliéster
transformable en ácidos de hexadieno. "g de poliéster", en los ejemplos,
significa por tanto la parte en gramos transformable en ácidos de hexadieno
contenida en el poliéster bruto. La determinación de dicha parte se verifi-
190 có de la siguiente manera.

Se hacen hervir con reflujo 100 g del producto de reacción industrial
de ceteno con crotonaldehido con 70 g de butanol y 2 g de ácido sulfúrico
concentrado en un exceso de toluol. Al propio tiempo, se elimina el agua
del circuito. Una vez concluída la reacción, se destila el toluol y se rec-

320104



195 tifica el éster butílico de ácido hexadiénico en vacío. Se obtienen
120 g de éster butílico de ácido hexadiénico, de punto de ebullición
90°/5 mm.

Ejemplo 1

200 Se calienta en matraz a 170° C. una mezcla constituida por 100 g
de poliéster, 300 g de éter dietilenoglicoldibutílico y 5 g de N-metiloc
tadecilamina. Al propio tiempo, a una presión de aprox. 20 Torr., se des-
tilan ácido sórbico y disolvente. Previa cristalización en el producto
de destilación, se obtienen 90 g de ácido sórbico.

Ejemplo 2

205 Se trata como en el Ejemplo 1 una mezcla constituida por 100 g de
poliéster, 300 g de éter dietilenoglicoldibutílico y 2 g de dioctadecilami
na. Se obtienen 92 g de ácido sórbico puro.

210 Si se trabaja en condiciones por lo demás iguales, pero con 4 g de
díciclohexilamina y respectivamente 3 g de dietilenotriamina como cata-
lizador, se obtienen 90 y resp. 91 g de ácido sórbico puro.

Ejemplo 3

215 En un matraz de dos cuellos, dispuesto en un baño de calentamiento
de 200° C., se vierte lentamente a gotas, desde un embudo de goteo, una
mezcla constituida por 100 g de poliéster, 200 g de éter trietilenogli
coldietílico y 2 g de dimetiloctadecilamina. A través de un suplemento de
destilación, se destilan el ácido sórbico y el medio de arrastre a 20 Torr.
aproximadamente y se condensan en un balón de recepción. Previa recrista-
lización se obtienen 95 g de ácido sórbico puro.

Ejemplo 4

220 En el mismo dispositivo de ensayo del Ejemplo 3, y en las condicio-
nes indicadas en éste, se trata una mezcla constituida por 100 g de po-
liéster, 200 g de éter trietilenoglicoldietílico y 3 g de trioctadecilami-
na. Se obtienen 90 g de ácido sórbico puro.

225 Si, en condiciones por lo demás iguales, se trabaja sustituyendo sin
embargo la trioctadecilamina con 2 g de amina dimetilo-alquilo(C_{20/22})
de un contenido de nitrógeno del 4,2%, se obtienen 96 g de ácido sórbico
puro.

Ejemplo 5

En un matraz de tres cuellos dispuesto en un baño de calentamiento de



320 1014

230 190° C., se introduce lentamente a gotas, desde un embudo de goteo, una mezcla constituida por 100 g de poliéster y 100 g de éter trietilenoglicoldietílico. Desde un segundo embudo de goteo, se alimenta a gotas una solución de 5 g de trimetil-N-feniletilenodiamina en 100 g de éter trietilenoglicoldietílico. A través del suplemento de destilación, se destilan el ácido sórbico y el disolvente a 20-30 Torr. y se condensan en el balón de recepción. Se obtienen 91 g de ácido sórbico puro.

Ejemplo 6

240 En un matraz de dos cuellos dispuesto en un baño de calentamiento de 210°C., se ponen 10 g de un residuo de destilación de la obtención técnica de octadecilamina (estearilamina), de un contenido de nitrógeno del 3,5%. Desde un embudo de goteo, se añade lentamente a gotas una mezcla de 100 g de poliéster y 300 g de éter dibutílico de dietilenoglicol. Por el suplemento de destilación, se destilan el ácido sórbico y el disolvente a 30-40 Torr., y se condensan en el balón de recepción. Se obtienen 93 g de ácido sórbico puro.

Ejemplo 7

250 En un matraz de tres cuellos, dispuesto en un baño de calentamiento de 200° C., se vierte a gotas, desde un embudo de goteo calentado, una mezcla de 100 g de poliéster y 5 g de octadecilpiperidina. Simultáneamente, desde un segundo embudo de goteo, se introducen 200 g de éter dietílico de trietilenoglicol en el matraz. Por el suplemento de destilación, se destilan el ácido sórbico y el disolvente a 20 Torr. aproximadamente y se condensan en el balón de recepción. Previa preparación, se obtienen 87 g de ácido sórbico puro.

Ejemplo 8

260 Se ponen en un matraz de dos cuellos, dispuesto en un baño de calentamiento de 200° C., 15 g del residuo que contiene amina obtenido en el Ejemplo 2 al trabajar con dioctadecilamina. Desde un embudo de goteo, se alimenta a gotas una mezcla de 100 g de poliéster y 300 g de éter dietilenglicolbutílico. El ácido sórbico y el disolvente son destilados por el suplemento de destilación. Del producto de destilación se obtienen 89 g de ácido sórbico puro.

320104

18 M



Ejemplo 9

265 Se disuelven en 300 g de triciclohexilamina 100 g de poliéster. Se
alimenta a gotas la mezcla en un matraz calentado a 180°C. El ácido sórbico y la amina son destilados a 25 Torr. aproximadamente por un suplemento de destilación. De manera conocida, se obtiene del producto de destilación, por tratamiento con lejía acuosa de potasa, la sal potásica
270 del ácido sórbico. Se obtienen 120 g de sorbato de potasio. La triciclohexilamina que se libera es devuelta a la zona de reacción.

Ejemplo 10

275 a) Se alimenta a un matraz de dos cuellos, desde un embudo de goteo, una mezcla de 100 g de poliéster, 300 g de eterdietílico de trietilenoglicol y 3 g de octadecilpiperidina, encontrándose el matraz de dos cuellos en un baño de calentamiento de 200° C. Por el suplemento de destilación, se destilan el ácido sórbico y el medio de arrastre a 20 Torr. aproximadamente. El balón de recepción va seguido de una trampa de enfriamiento para la condensación de las partes ligeramente volátiles. El gas residual es medido
280 del lado de impulsión de la bomba con un contador de gas. Del producto de destilación se aíslan 91 g de ácido sórbico puro. Se obtienen 3 g de gas residual, constituido por piperileno y anhídrido carbónico.

285 b) Si se trabaja en condiciones por lo demás iguales a a), pero sustituyendo la amina con 3 g de sorbato de potasio, se obtienen sólo 82 g de ácido sórbico puro, pero 10 g de gas residual, constituido por piperileno y anhídrido carbónico.

290 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 1 de Diciembre de 1.964 bajo el número F 44 575 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 295 1). Procedimiento para la obtención de ácido sórbico y de sus sales por disociación térmica del poliéster obtenido partiendo de crotonaldehído y de ceteno en presencia de un disolvente, caracterizado por verificarse la disociación del poliéster en presencia de una amina secundaria o terciaria, alifática o alicíclica, que hierve a presión normal por encima de los 100°C.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por tener la

320104 MAY



- amina un punto de ebullición superior a 150^o C., medido a presión normal.
- 300 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse la amina en una concentración de 0,5 - 10% en peso, referido al poliéster.
- 305 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse en la obtención de ácido sórbico, como disolventes, los medios de arrastre mencionados en la Patente alemana nº 1.059.899: uno o varios de estos disolventes —especialmente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos—, sus éteres o también los nitroderivados de hidrocarburos aromáticos, como el nitrobenzol y el nitrotolul.
- 310 5). Procedimiento para la obtención de sales metálicas de ácido sórbico según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse la amina en exceso con respecto al poliéster, constituyendo simultáneamente la amina el catalizador para la disociación térmica del poliéster y el medio de arrastre para la destilación del ácido sórbico, y de que se hace reaccionar con hidróxidos, óxidos o sales de reacción alcalina del metal correspondiente, la sal de amina de ácido sórbico obtenida en primer lugar.
- 315 6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de conducirse en circuito la amina.
- 7). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO SORBICO Y DE SUS SALES".

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Noviembre de 1.965