



ESPAÑA

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

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	484.577	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	28-9-79	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 28 42 807.1	30 de septiembre de 1978	Rep. Federal Alemana
P 29 17 273.4	27 de abril de 1979	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C 69/88, C02C 67/42	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES ALCALINAS DE ESTERES DE ACIDO HIDROXIBENZOICO.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Peter Schnegg.; Walter Rapp.; Bernhard Vosteen.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La invención se refiere a las sales alcalinas de ésteres de ácido hidroxibenzóico, ampliamente anhidro y libres de ácido hidroxibenzóico, y a procedimientos para su obtención.

5 Ya es conocido que las sales alcalinas de los ésteres de ácido hidroxibenzóico se obtienen por la unión de una solución etérea del éster y de una solución metanólica concentrada de un hidróxido alcalino (Archiv der Pharmazie 267, 684 (1929)). Este procedimiento, evidentemente antieco-
10 nómico y peligroso debido a la combustibilidad de los disolventes suministra las sales alcalinas de los ésteres de alquilo inferior del ácido 4-hidroxibenzóico en forma no totalmente libre de agua y no se puede emplear en absoluto con los ésteres superiores (DRP 713.690).

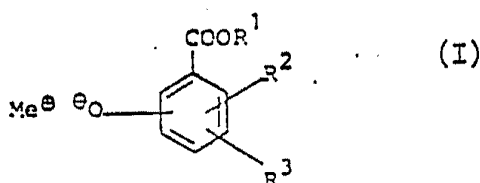
15 También es conocido obtener las sales alcalinas anhidro de los ésteres de ácido hidroxibenzóico por reacción de un éster de ácido hidroxibenzóico con un fenolato alcalino en un disolvente orgánico inerte (publicación alemana DE-OS 2.044.705). Este procedimiento implica la preparación
20 de un fenolato alcalino anhidro y conduce a productos que, debido a la posible contaminación con disolventes orgánicos fisiológicamente incompatibles, tales como por ejemplo hidrocarburos aromáticos, y con el fenol mordiente, de difícil volatilidad como aditivo, hace que sean inadecuados para los
25 alimentos (patente US 2.046.324).

Asimismo es conocido que las sales alcalinas de los ésteres de ácido hidroxilbenzóico se obtienen mediante mezcla íntima del éster con la cantidad equivalente de hidróxido alcalino sódico bajo adición de solo poca agua. Aquí se mantie-
30 ne un estado viscoso hasta que debido al calor de neutraliza-

ción se haya evaporado el agua (DRP 713.690). Aquí existe sin embargo el peligro de la saponificación del grupo éster del éster del ácido hidroxibenzóico por el agua en estado viscoso bajo las influencias del calor de neutralización (publicación alemana DE-AS 1.907.230).

En otro procedimiento para la obtención de las sales alcalinas de un éster de ácido hidroxibenzóico se realiza la neutralización en agua a temperatura baja y se separa un hidrato de la sal alcalina del éster del ácido hidroxibenzóico, se seca y entonces se deshidrata elevando lentamente la temperatura de manera que el hidrato no se funda (publicación alemana DE-AS 1.907.230). Con este procedimiento se obtienen rendimientos de aproximadamente un 60% del rendimiento teórico. Se necesitan unos tiempos de secado largos de 11 hasta 18 horas.

La invención se refiere a sales alcalinas de ésteres de ácido hidroxibenzóico, ampliamente anhidro y libres de ácido hidroxibenzóico, de fórmula (I),



donde R^1 significa alquilo, alquenilo, cicloalquilo ó aralquilo, R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, hidroxí, amino, alquilamino, alquilo, alcoxi, aralquilo o arilo y Me significa un metal alcalino.

Como restos alquilo sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 1-20 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isobutilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo, isoctilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, o eicosilo. Tienen pre-

ferencia los restos alquilo con 1-8 átomos de carbono, muy especialmente aquellos con 1-4 átomos de carbono.

5 Como restos alquenilo sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 3-8 átomos de carbono, tales como alilo, butenilo, hexenilo & octenilo. Tienen preferencia los restos alquenilo con 3-4 átomos de carbono, tiene especial preferencia el resto alilo.

10 Como restos cicloalquilo sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 4-8 átomos de carbono, tales como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Restos cicloalquilo preferentes son aquellos con 5-6 átomos de carbono.

15 Como restos aralquilo sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 1-2 átomos de carbono en la parte alifática y 6-12 átomos de carbono en la parte aromática, tales como bencilo, feniletilo o bifenilmetilo. El aralquilo preferente es el bencilo.

20 Como halógeno sean mencionados como ejemplo fluor, cloro, bromo & iodo, con preferencia el cloro y el bromo.

Como sustituyentes de alquilamino, sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino o butilamino.

25 Como sustituyentes alcoxi sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 1-4 átomos de carbono, tales como metoxi, etoxi, propiloxi o butiloxi.

Como sustituyentes arilo sean mencionados, por ejemplo, aquellos con 6-12 átomos de carbono, tales como fenilo, bifenilo & naftilo. El arilo preferente es fenilo.

30 Los sustituyentes aromáticos pueden estar sustituidos, a su vez, por hidroxilo, amino o halógeno, por ejem-

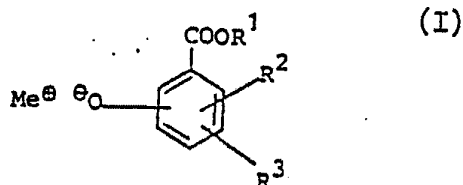
plo, fluor, cloro, bromo o iodo.

Como metal alcalino sea mencionado, por ejemplo, sodio, potasio, litio, con especial preferencia sodio o potasio y muy preferentemente el sodio.

5 Como sales alcalinas de los ésteres de ácido hidroxibenzóico ampliamente anhidro sean mencionadas, por ejemplo, aquellas que no contienen más de un 5% en peso, preferentemente no más de un 2% en peso, con especial preferencia no más de un 0,5% en peso.

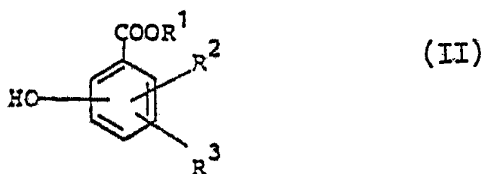
10 Como sales alcalinas de los ésteres de ácido hidroxibenzóico sean mencionadas, por ejemplo, aquellas que no tienen más de un 3% en peso de ácido hidroxibenzóico, respectivamente de su sal alcalina. Sustancias de fórmula (I), preferentes son aquellas que tienen un contenido no superior a un 1% en peso, con especial preferencia aquellas que tienen
15 un contenido no superior a un 0,35% en peso de ácido hidroxibenzóico, respectivamente de su sal alcalina.

20 Se ha descubierto, además, un procedimiento para la obtención de sales alcalinas de ésteres de ácido hidroxibenzóico, ampliamente anhidro y libres de ácido hidroxibenzóico, de fórmula (I)



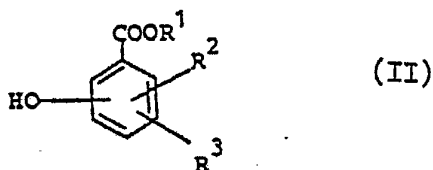
25 donde R¹ significa alquilo, alquenilo, cicloalquilo o aralquilo, R² y R³ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino, alquilo, alcoxi, aralquilo o arilo y Me significa un metal alcalino, que se caracteriza porque una solución o suspensión de un éster de ácido

hidroxibenzóico de fórmula (II)



5 donde R¹, R² y R³ tienen los significados de arriba, se neutraliza con un hidróxido alcalino a -10 hasta +50°C hasta un grado de neutralización de 0,95 hasta 1,05, significando en grado de neutralización 1,00 el punto de equivalencia de la neutralización del grupo OH fenólico por el hidróxido alcalino y la solución o suspensión, así obtenida, de la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico se alimenta a un secado protector del producto, en el conocido, tan a tiempo de manera que 10 el contenido en ácido hidroxibenzóico o bien de su sal alcalina en esta solución o suspensión no alcance el valor de un 1% en peso, referido a la cantidad de sal alcalina de éster de ácido hidroxibenzóico contenida en esta solución o suspensión.

15 Esteres de ácido hidroxibenzóico preferentes para la obtención de una solución o suspensión de sus sales alcalinas son aquellas de fórmula (II)



20 donde R¹ significa alquilo, alilo, ciclohexilo o bencilo, y R² y R³ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, cloro, bromo, hidroxilo, metilo o metoxi.

Esteres de ácido hidroxibenzóico especialmente preferentes para la obtención de una solución o suspensión de sus sales alcalinas son aquellos de fórmula (II), donde

R¹ significa alquilo, alilo, ciclohexilo o bencilo y R² y R³ significan hidrógeno.

Como ésteres de ácido hidroxibenzóico utilizables según la presente invención sean mencionados, por ejemplo: los ésteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, alilo, ciclopentilo, ciclohexilo o bencilo del ácido 2-hidroxi-, 3-hidroxi-, 4-hidroxi-, 3-metil-2-hidroxi-, 2-hi
5 droxi-3-metil-5-cloro-, 2-hidroxi-5-terc.-butil-, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-3-metoxi-, 3-amino-4-hidroxi-, 4-amino-2-hidroxi-,
10 5-cloro-2-hidroxi-, 3,5-dihidroxi- ó 3-cloro-4-hidroxibenzóico.

Los ésteres del ácido hidroxibenzóico son conocidos y se pueden obtener, por ejemplo, por esterificación de los ácidos hidroxibenzóicos con alcoholes adecuados (J.Org. Chem 2, 253 (1937); Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
15 tomo VIII, páginas 468, 525, 544, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1952)).

Como hidroxidos alcalinos para la neutralización de los ésteres de ácido hidroxibenzóico sean mencionados, por ejemplo, el hidróxido de litio, el hidróxido de sodio ó
20 el hidróxido de potasio, preferentemente el hidróxido sódico o hidróxido potásico, con especial preferencia el hidróxido sódico.

Como disolventes o agentes de suspensión sean mencionados aquellos en los cuales se desarrolla la formación de sal deseada en el grupo OH fenólico sin que ellas mismas se
25 modifiquen bajo las condiciones de reacción de la formación de sal y el ulterior secado, tales como alcoholes alifáticos inferiores, agua o mezclas de alcoholes alifáticos inferiores con agua. Como alcoholes alifáticos inferiores sean mencionados
30 especialmente aquellos con 1-4 átomos de carbono, tales como

metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol o terc.-butanol. Especialmente preferentes como disolventes o medios de suspensión es por razones económicas, ecológicas y de técnica de seguridad el agua.

5 La neutralización se efectúa en el margen de temperaturas de -10°C hasta $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente en el margen de $+15^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}\text{C}$.

10 La concentración de la sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico en la solución o suspensión en la cual se realiza la neutralización, y que se conduce al secado, puede ascender a un 10-80% en peso, preferentemente a un 25-60% en peso.

15 En una forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención se ajusta la concentración del éster de ácido hidroxibenzóico de manera que en el transcurso de la neutralización se forme una solución. Aquí se puede encontrar la concentración de la sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico en la solución por ejemplo entre 0,5 hasta 10, preferentemente, 1 hasta 5% en peso, por debajo
20 de la concentración de saturación correspondiente.

Una solución o suspensión de un éster de ácido hidroxibenzóico se neutraliza en el procedimiento de la presente invención hasta un grado de neutralización de 0,95 hasta 1,05, significando el grado de neutralización 1,00 el punto en el
25 cual la cantidad de grupos OH fenólicos y la cantidad de hidróxido alcalino son exactamente equivalentes entre sí.

Tiene preferencia un grado de neutralización de 0,97 hasta 1,03 y con especial preferencia un grado de neutralización de 0,98 hasta 1,00.

30 El proceso de la neutralización del éster de

ácido hidroxibenzóico disuelto o suspendido se puede realizar en una o en dos etapas. Aquí se puede trabajar en forma discontinua o continua. En la neutralización en dos etapas se pueden realizar ambas etapas independientes entre sí en forma discontinua o continua.

En la neutralización en una sola etapa y cuando al principio de la neutralización se dispone de una suspensión del éster de ácido hidroxibenzóico se ha de realizar la adición del hidróxido alcalino por lo general bajo control constante del pH. De esta manera se garantiza de que en ningún momento existe hidróxido alcalino en exceso, referido al éster de ácido hidroxibenzóico disuelto. Si el hidróxido alcalino se agrega más rápidamente a como se disuelve el éster de ácido hidroxibenzóico suspendido se presenta un valor pH tan elevado que la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico que se encuentra en solución sufre ya durante la neutralización una apreciable saponificación al ácido hidroxibenzóico o bien a su sal.

En la neutralización en dos etapas se puede agregar debido a la velocidad de disolución relativamente alta con grados de neutralización bajos la mayor parte del hidróxido alcalino necesaria para la neutralización total sin control del pH a la suspensión del éster de ácido hidroxibenzóico presentado, cuando esta adición se realiza igualmente en un período de tiempo no demasiado corto. Por lo general entra en consideración como período un margen de unos 10 hasta 40 min.

La realización de la neutralización en dos etapas es una variante preferente del procedimiento de la presente invención, donde en la primera etapa se alcanza un grado de neutralización de 0,90 hasta 0,97, preferentemente 0,94 hasta 0,96, y en la segunda etapa se completa la neutralización.

Los ésteres de ácido hidroxibenzóico son en las concentraciones altas preferentes cerca de la concentración de saturación mucho más fuertemente solubles en la solución acuosa de sus sales alcalinas que en el agua. Así se puede, por ejemplo, con un grado de neutralización de 0,90 hasta 0,97 y una concentración adecuada, dependiente de la sustancia, alcanzar una disolución completa del éster del ácido hidroxibenzóico inicialmente suspendido, no conteniendo la solución éster de ácido hidroxibenzóico neutralizado. Por ejemplo, el éster de n-propilo del ácido 4-hidroxibenzóico se disuelve en una solución de su sal sódica 100 veces más fuerte que en agua. La solución con un grado de neutralización de 0,90 hasta 0,97 se puede neutralizar totalmente, en caso dado después de un almacenamiento intermedio necesario en el procedimiento industrial, directamente antes del secado intencionado.

Esta segunda etapa de neutralización debiera vigilarse mediante un control del pH, pero también se puede realizar sin embargo con rapidez arbitraria, ya que transcurre en fase homogénea como reacción de iones.

Después de la neutralización de los ésteres de ácido hidroxibenzóico en dos etapas se observa, directamente después de completar la neutralización, un contenido apreciablemente más reducido en ácido hidroxibenzóico que en la neutralización en solo una etapa.

La solución o suspensión obtenida según la presente invención de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico se somete, para la obtención de las sales alcalinas del éster del ácido hidroxibenzóico ampliamente anhidro y libre del ácido hidroxibenzóico a un secado que no ataque

el producto. El procedimiento de secado convectivo o el procedimiento de secado por contacto, que no afectan al producto, se destacan, por ejemplo, por tiempos de secado breve, temperaturas de secado bajas, eliminación del disolvente, o del agente de suspensión en vacío o por una combinación de tales características, y son conocidos por el especialista.

El secado se puede realizar, por ejemplo, en un secador pulverizador de construcción usual con sistema de gas abierto o cerrado en atmósfera libre de oxígeno o conteniendo oxígeno, en el margen de temperaturas usual de unos 130 hasta 250°C con el gradiente de temperatura usual entre la entrada y salida del gas de 50 hasta 200°C.

El secado se puede efectuar, sin embargo, también por secado en contacto en capa delgada sobre un secador de cilindro a presión normal o presión más reducida, preferentemente a presión más reducida, a las temperaturas del agente calefactor usual de por ejemplo 80 hasta 180°C. En el caso del secado en cilindros de vacío se pueden emplear las presiones usuales, preferentemente inferiores a 100 mbar.

El secado se puede efectuar, sin embargo, también por secado por contacto de capa delgada bajo vacío en un secador agitador del producto. También aquí se pueden emplear las temperaturas del medio calefactor usuales, por ejemplo, de 80 hasta 180°C, y las presiones usuales, preferentemente inferiores a 100 mbar.

La sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzoico abandona el secador como sustancia ampliamente libre de agua, es decir, en el sentido de la presente invención con un contenido en agua no superior a un 5%, preferentemente no superior a un 2% en peso, con especial preferencia no superior

a un 0,5% en peso en la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico secado.

La solución o suspensión de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico con un grado de neutralización inferior a 1,00, contiene una pequeña cantidad de éster de ácido hidroxibenzóico con grupo OH fenólico libre. Tales ésteres de ácido hidroxibenzóico tienen puntos de fusión bajos que, en parte, se encuentran por debajo de los 100°C (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 13, páginas 90 y 93, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin, 1962). Hubiese sido de esperar que ya una pequeña proporción de un 1-2% de éster de ácido hidroxibenzóico con grupo OH fenólico libre bajo las temperaturas de secado altas usuales condujese a una aglutinación de las partículas secadas y con ello a incrustaciones en los aparatos secadores. Si bien esta consideración con un grado de neutralización inferior a 0,95 es correcta cada vez en mayor escala y depende de la clase del éster, especialmente de su punto de fusión, sorprendentemente resulta posible, según el procedimiento de la presente invención, transformar suspensiones de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico con un grado de neutralización de 0,95 hasta 1,00, preferentemente 0,97-1,00, con especial preferencia 0,98-1,00 en un producto secado no pegajoso.

La solución o suspensión de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico se alimenta según la presente invención al secado que no perjudica al producto tan a tiempo de manera que el contenido en ácido hidroxibenzóico, o bien su sal alcalina, en esta solución o suspensión no alcance el valor de un 1% en peso, referido a la cantidad de sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico contenido en esta

solución o suspensión. Preferentemente se lleva la solución o suspensión de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico al secado que no perjudica el producto tan a tiempo de manera que el contenido en ácido hidroxibenzóico, o bien su sal alcalina en esta solución o suspensión contenga un valor de 0,01 hasta 0,95% en peso, con especial preferencia un 0,03 hasta 0,5% en peso, referido a la cantidad de sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico contenido en esta solución o suspensión. Naturalmente es deseable, en el sentido de la idea de la presente invención, un contenido lo más reducido posible de ácido hidroxibenzóico, o bien de su sal alcalina, en esta solución o suspensión.

La alimentación a tiempo de la solución o suspensión neutralizada de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico en el sentido de la idea de la presente invención va ligada a las demás características del procedimiento de la presente invención, por ejemplo, con la temperatura, con el grado de neutralización o la concentración. Por ejemplo, en una solución acuosa al 50% de la sal sódica del éster de n-propilo del ácido 4-hidroxibenzóico, con un grado de neutralización de 0,95 a 20°C, se alcanza el valor límite, que origina un contenido de un 1% en peso de ácido 4-hidroxibenzóico o bien de su sal sódica, en la sal sódica secada del éster de n-propilo del ácido 4-hidroxibenzóico, solo después de 15 días. Si la neutralización se efectúa a temperatura más elevada, por ejemplo, hasta a 50°C y hasta un grado de neutralización de 1,05, entonces una alimentación a tiempo de la solución o suspensión neutralizada al secado implica un período de tiempo de por ejemplo 1 hasta 12 horas. Está naturalmente asimismo dentro de la idea de la invención de que una solu-

ción o suspensión de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico, que se neutralizó a una temperatura baja, por ejemplo, 20°C, hasta un grado de neutralización de, por ejemplo, 0,95, se puede secar mediante otros procedimientos de secado distintos a los descritos, pudiéndose caracterizar también estos otros procedimientos de secado, en caso dado, por unos tiempos de secado más largos y/o temperaturas de secado más altas.

Es sorprendente que las sales alcalinas del éster del ácido hidroxibenzóico en el procedimiento de la presente invención se puedan secar a partir de una solución o suspensión y que al mismo tiempo se obtengan ampliamente libres de ácido hidroxibenzóico, a pesar de ser conocido que en las soluciones de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico el grupo éster se saponifica rápidamente a temperatura más elevada (véase publicación alemana DE-AS 1.907.230). Asimismo es sorprendente que las soluciones de una sal alcalina de un éster de ácido hidroxibenzóico con un grado de neutralización hasta 1,00, preferentemente de 0,98 hasta 1,00, se puedan secar bajo las condiciones mencionadas sin que la proporción del éster de ácido hidroxibenzóico no ligado por la formación de sal al grupo OH fenólico, conduzca a la aglutinación de las partículas secadas y con ello a la incrustación en los aparatos secadores.

Las sales alcalinas de los ésteres de ácido hidroxibenzóico se emplean para la fabricación de las materias primas para fibras sintéticas (véase publicación alemana DE-S 2.044.705), para la obtención de las sales de metal alcalino y otras sales metálicas de los ésteres de ácido hidroxibenzóico (véase patente US 2.046.324; patente sueca 120.451), así como,

debido a su efecto microbicida, como aditivo para los alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos y demás productos animales y vegetales expuestos al ataque microbial (véase patente US 2.046.324).

5 Para el empleo de los ésteres de ácido hidroxibenzóico como aditivos a los alimentos existen en la disposición oficial para los aditivos a los alimentos del 2.12.77 (Bundesgesetzblatt I 1977, páginas 2653 y siguientes), indicaciones sobre el contenido de ácido hidroxibenzóico no esterificado. Por ejemplo la disposición mencionada prescribe contenidos máximos de un 0,35% en peso de ácido p-hidroxibenzóico
10 en el correspondiente éster etílico o bien éster n-propílico, y de un 0,7% en peso de ácido p-hidroxibenzóico en el correspondiente éster de metilo.

15 EJEMPLO 1.-

873,3 g de éster de metilo de ácido 4-hidroxibenzóico se suspenden en 2000 cc de agua y a 20°C se neutraliza con 301 cc de lejía sódica al 50%, dosificándose tan lentamente hacia finales de la adición de la lejía sódica de manera que
20 en ningún momento se sobrepase el valor pH de 12,1 a ajustarse después de completada la neutralización. La solución obtenida así después de unos 90 minutos se seca en la mitad inmediatamente en el secador pulverizador con una temperatura de entrada del aire de 220°C y una temperatura de salida del aire de 130°C
25 (a). La segunda mitad se alimenta al secador pulverizador después de almacenar durante 92 horas y a una temperatura de almacenamiento de 20°C (b). Se obtiene la sal sódica del éster de metilo del ácido 4-hidroxibenzóico en el caso (a) con un 0,4% en peso de ácido 4-hidroxibenzóico y un 1,3% en peso de agua, en el caso (b) con un 2,5% en peso de ácido 4-hidroxiben-

30

zónico y un 4,2% de agua.

EJEMPLO 2.-

5 456,6 g de éster de metilo de ácido 4-hidroxi-
benzónico se suspenden en 1.050 cc de agua y a 20°C se neutra-
liza en dos etapas con 157 cc de lejía sódica al 50%. En la
primera etapa se agrega un 95% de la lejía sódica en el trans-
curso de 30 minutos. Después de almacenar durante 97 horas a
20°C se seca la solución después de agregar el restante 5% de
10 lejía sódica en el secador pulverizador. La sal que abandona
el secador a unos 80 hasta 120°C es higroscópica y se enfría
y envasa bajo exclusión de la humedad del aire. El contenido
en ácido 4-hidroxibenzónico en la sal sódica del éster de metilo
de ácido 4-hidroxibenzónico asciende a un 0,5% en peso, el
contenido en agua asciende a un 1,9% en peso.

15 EJEMPLO 3.-

304,4 g de éster de metilo del ácido 4-hidro-
xibenzónico se suspende en 700 cc de agua y se mezcla en el
transcurso de 20 minutos con 100 cc de lejía sódica al 50%.
Tan pronto como después de otros 20 minutos se haya presentado
20 una disolución total se gotean otros 4 cc de lejía sódica al
50% con lo que se alcanza un grado de neutralización de 0,99
con un pH de 11,5. Después de secar por pulverización en un
secador pulverizador de laboratorio asciende el contenido de
ácido 4-hidroxibenzónico en la sal sódica del éster de metilo
25 del ácido 4-hidroxibenzónico a un 0,2% en peso; el contenido en
agua asciende a un 0,2% en peso.

EJEMPLO 4.-

891 g de éster de n-propilo de ácido 4-hidro-
xibenzónico se neutralizan en dos etapas en 712 cc de agua con
30 260 cc de lejía sódica al 50%. Después de la primera etapa de

la neutralización (247 cc de lejía sódica) se almacena la solución clara obtenida durante 96 horas a 20°C. Después de terminar la neutralización (13 cc de lejía sódica) dió el secado por pulverización un producto con un contenido en ácido 4-hidroxibenzóico de un 0,1% en peso y un contenido en agua de un 0,3% en peso.

EJEMPLO 5.-

498 g de éster de etilo de ácido 4-hidroxibenzóico se suspenden en 874 cc de agua y a 18-20°C se mezcla en el transcurso de 30 minutos con 150 cc de lejía sódica al 50% hasta un grado de neutralización de 0,95. Después de otros 20 minutos, cuando se disponía de una solución clara, se agregaron bajo agitación otro 4% de lejía sódica (6 cc).

El secado por pulverización efectuado directamente a continuación suministra la sal sódica del éster de etilo del ácido 4-hidroxibenzóico con un contenido de un 0,05% en peso del ácido 4-hidroxibenzóico y un contenido en agua de un 1,5% en peso.

EJEMPLO 6.-

304,4 g de éster de metilo del ácido 4-hidroxibenzóico se suspenden en 740 cc de agua y a 20°C se disuelve mediante adición de 142 cc de lejía potásica al 50% en el transcurso de 20 minutos. Con otros 6 cc de lejía potásica al 50% se neutraliza totalmente (pH 12,1). El secado por pulverización suministra la sal potásica blanca pura del éster de metilo del ácido 4-hidroxibenzóico con un contenido en ácido 4-hidroxibenzóico de un 0,2% en peso; contenido en agua un 0,1% en peso.

EJEMPLO 7.-

152,2 g de éster de metilo de ácido 4-hidroxibenzóico

benzónico se suspenden en 1385 cc de agua y se mezcla con 44,3 g de hidrato de hidróxido de litio sólido con un contenido en LiOH del 54% bajo enfriamiento a 18-20°C de manera que después de agregar 42 g de hidrato de hidróxido de litio la adición se interrumiese hasta disponer de una disolución total. De la solución, que tiene un valor pH de 12,0, se obtiene por secado por pulverización una sal de litio blanca pura del éster de metilo del ácido 4-hidroxibenzónico con un contenido en ácido 4-hidroxibenzónico de un 0,4% en peso y un contenido en agua de un 4,6% en peso.

EJEMPLO 8.-

250 g de éster de 2-etilhexilo de ácido 4-hidroxibenzónico se mezclan en 577 cc de agua a 20°C con 77,2 g de lejía sódica al 49,2% en el transcurso de 35 minutos y después de disponer de una solución clara, algo viscosa, se ajusta con 4,1 g de lejía sódica al 49,2% a un pH de 12,6. El producto amarillento del secado por pulverización contiene 0,3% en peso de ácido 4-hidroxibenzónico y un 1,6% en peso de agua.

EJEMPLO 9.-

114 g de éster de bencilo del ácido 4-hidroxibenzónico se suspenden en 263 cc de agua, se disuelve con 38,6g de lejía sódica al 49,2%, bajo mantenimiento de una temperatura de 20°C, en el transcurso de 20 minutos y con 2,0 g de lejía sódica al 49,2% se ajusta a un pH de 12,5. La sal sódica incolora del éster de bencilo del ácido 4-hidroxibenzónico, que se obtiene por secado por pulverización, contiene un 0,3% en peso de ácido 4-hidroxibenzónico y un 1,3% en peso de agua.

EJEMPLO 10.-

996 g de éster de etilo del ácido 4-hidroxibenzónico se suspenden en 1748 cc de agua y a 18-20°C se mezcla

en el transcurso de 30 minutos con 300 cc de lejía sódica al 50% hasta un grado de neutralización de 0,95. A la solución formada después de 20 minutos se agregan bajo agitación 12 cc de lejía sódica (4%). La solución se seca en un secador de dos cilindros de vacío bajo una presión de 17 mbar y una temperatura del agente calefactor de 140°C. La sal sódica del éster de etilo del ácido 4-hidroxibenzóico, que se obtiene en forma de escamas, tiene un contenido en ácido 4-hidroxibenzóico de un 0,4% en peso y un contenido en agua de un 0,1% en peso.

10 EJEMPLO 11.-

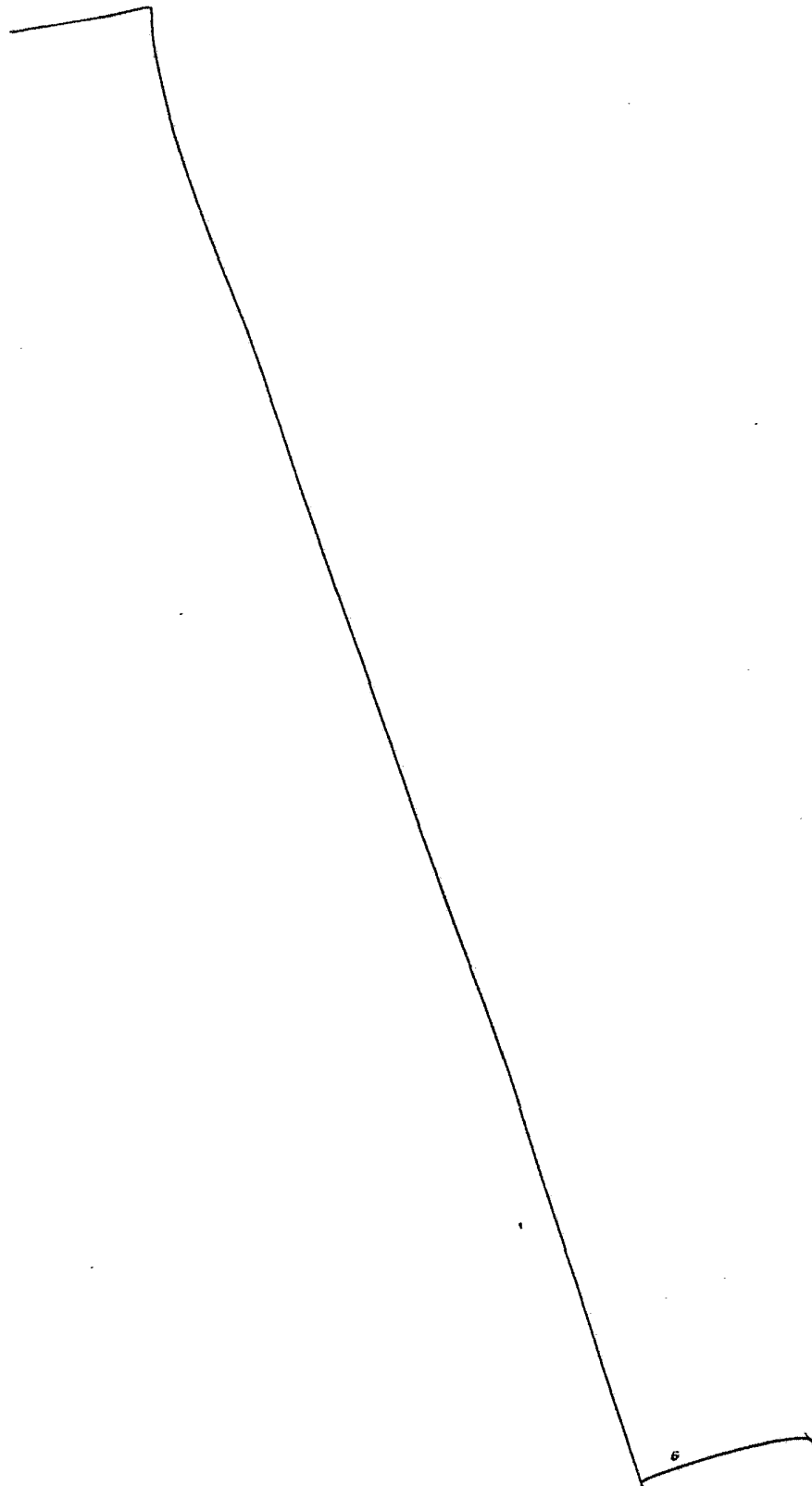
15 15,2 kg de éster de metilo de ácido 4-hidroxibenzóico se suspenden en 34,8 litros de agua y a 10 hasta 20°C se mezcla en el transcurso de 30 minutos con 5 litros de lejía sódica al 50% (95% de la cantidad calculada). Los restantes 0,23 litros de lejía sódica al 50% se agregan a la solución formada bajo agitación manteniendo un pH de 11,8. La solución así preparada se seca en un secador de dos cilindros bajo presión normal con una temperatura del medio calefactor de 140°C. El producto final muestra un contenido de un 1,0% en peso de ácido 4-hidroxibenzóico y un 4,7% en peso de agua.

20 EJEMPLO 12.-

25 La solución de la sal sódica del éster de metilo del ácido 4-hidroxibenzóico preparada como en el ejemplo 11 se evapora en un secador de contacto de capa gruesa (secador de paletas) bajo una presión de 4-20mbar y una temperatura del medio calefactor de 70-90°C. El producto contiene un 0,2% en peso de ácido 4-hidroxibenzóico y un 0,03% de agua.

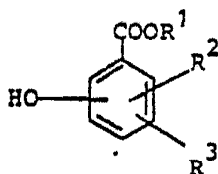
30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

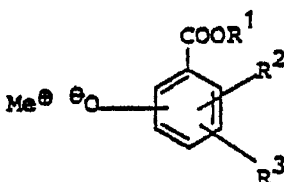


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de sales alcalinas de ésteres de ácido hidroxibenzóico, ampliamente anhidro y libres de ácido hidroxibenzóico, de fórmula



5 donde R¹ significa alquilo, alquenoilo, cicloalquilo o aralquilo, R² y R³ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino, alquilo, alcoxi, aralquilo o arilo y Me significa un metal alcalino, caracterizado porque una solución o suspensión de un éster de ácido hidroxibenzóico
10 de fórmula



15 donde R¹, R² y R³ tienen los significados de arriba, se neutraliza con un hidróxido alcalino a -10 hasta + 50°C hasta un grado de neutralización de 0,95 hasta 1,05, significando en grado de neutralización 1,00 el punto de equivalencia de la
20 neutralización del grupo OH fenólico por el hidróxido alcalino y la solución o suspensión, así obtenida, de la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico se alimenta a un secado protector del producto, en sí conocido, tan a tiempo de manera que el contenido en ácido hidroxibenzóico o bien de su sal alcalina en esta solución o suspensión no alcance el valor de un 1% en

mle

peso, referido a la cantidad de sal alcalina de éster de ácido hidroxibenzóico contenida en esta solución o suspensión.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente o medio de suspensión se emplea agua.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la concentración de la solución o suspensión de la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico, que se alimenta al secado, asciende a un 10 hasta 80% en peso.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la concentración de la solución de la sal alcalina del éster de ácido hidroxibenzóico que se alimenta al secado se ajusta a un 0,5 hasta 10% en peso por debajo, de la concentración de saturación.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la solución o suspensión del éster de ácido hidroxibenzóico en una primera etapa se trata con hidróxido alcalino hasta un grado de neutralización de 0,90 hasta 0,97 y en una segunda etapa se neutraliza totalmente.

6.- Procedimiento para la obtención de sales alcalinas de ésteres de ácido hidroxibenzóico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 DIC 1979
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
J. M. GÓMEZ ADEDO Y POMBO
D. S. Firmado: J. Suarez Diaz

