

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0620816-9 A2**

(22) Data de Depósito: 29/12/2006
(43) Data da Publicação: 05/06/2012
(RPI 2161)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/41
C07C 53/122
A23K 1/16
A23K 1/175

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 30/12/2005 DE 10 2005 063 109.6

(73) **Titular(es):** Basf SE

(72) **Inventor(es):** Alexander Hauk, Florian Weigel, Gerd Diebold, Gerhard Laux, Stefan Gropp

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006070269 de 29/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/077200 de 12/07/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO A invenção refere-se às composições contendo ácido propiônico em uma forma sólida e essencialmente pura, as citadas composições também contendo um composto de fórmula (I) $(M^{n+})(H^+)_x (CH_3CH_2C(O)O^-)_{n+x}$ na qual M^{n+} representa um cátion de metal alcalino-terroso ou de metal alcalino de valência n, n sendo igual a 1 ou 2, e x representa um número entre 0,25 e 5, com a condição de que x não represente um número entre 0,75 e 1,75 quando M^{n+} representa potássio. A invenção também se refere a um processo para produzir tais composições contendo ácido propiônico, e ao uso de tais composições como agentes auxiliares de ensilagem, agentes de conservação, acidulantes, suplementos alimentícios, ração animal, ou aditivos de ração animal.

“COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO”

A presente invenção refere-se aos sais de metal alcalino e de metal alcalino-terroso contendo ácido propiônico na forma sólida, aos processos para a produção deles, ao uso deles como aditivos de silagem, conservantes, acidulantes, suplementos alimentícios, comidas para animais ou aditivos de comidas para animais para ração animal.

Sais de metal alcalino e de metal alcalino-terroso compreendendo ácido propiônico e meios (normalmente líquidos) compreendendo estes possuem uma atividade antimicótica e podem servir, por exemplo, para conservação e acidulação de material de plante e de animal, por exemplo gramíneas, produtos agrícolas ou carne, em adição como aditivo para nutrição humana ou animal. Em particular, são adequados como aditivos de silagem ou auxiliares de silagem na produção de silagem, porque a redução em pH causada por eles contra-ataca uma emergência de bactérias putrefativas. Ácido propiônico presente em tais sais pode acelerar a fermentação de ácido láctico e prevenir fermentação secundária.

Com umas poucas exceções, estes sais, também chamados de propionatos ácidos, têm sido previamente apenas descritos e usados ou propostos na forma dissolvida. Isto é devido em particular ao fato de que as formas sólidas destes compostos, tais como sais de metal ácidos de ácidos carboxílicos de peso molecular baixo em geral, são considerados muito instáveis, que torna a produção deles relativamente complexa (veja e.g. EP 0.032.807 A1, p. 1, linhas 3-14).

Estabilidade adequada destes compostos, contudo, é de importância particular com relação ao manuseio, à armazenagem e à produção. Em particular, liberação relativamente grande ou descontrolada do ácido propiônico presente nos compostos, devido à sua ação corrosiva, e por causa de seu odor desagradável, é indesejável.

DE 26.53.449 A1 e DE 27.22.919 A1 descrevem ambas, inter alia dipropionatos de metal alcalino ácidos, e também tetrapropionatos de metal alcalino-terroso na forma dissolvida. Em US 4.401.624, soluções tamponadas que compreendem, e.g., propionato de sódio são descritas possuindo corrosividade reduzida comparadas com ácido propiônico livre.

EP 0.112.080 A1 descreve o uso de propionato de potássio ácido sólido (dipropionato de potássio) como conservante para rações animais, mas sem descrição de sua produção.

De acordo com DE 24.32.473 A1, inter alia é citado que propionato de potássio ácido sólido (dipropionato de potássio) é capaz de ser produzido pelo processo de leite fluidizado lá descrito.

A produção de propionato de potássio ácido sólido (dipropionato de potássio) a partir de solução aquosa ou alcoólica de ácido propiônico e de propionato de potássio neutro por evaporação, filtração e lavagem com etanol é descrita por Levi, T. G., *Gazzetta Chimica Italiana* 1932, 62, 709-716. Nesta publicação é afirmado que outros propionatos de potássio ácidos, tal como por exemplo tripropionato de potássio ácido, não existiriam, ou não são acessíveis por meio do processo lá descrito.

EP 0.123.416 A1 e EP 0.032.807 A1 também descrevem propionato de potássio ácido (dipropionato de potássio) na forma sólida que foi obtido por cristalização de uma solução aquosa de ácido propiônico e propionato de potássio neutro. Em EP 0.032.807 A1, contudo, o dipropionato de potássio é apenas um subproduto, porque o processo lá descrito é primariamente direcionado para a produção de pentapropionato de dipotássio sólido. Embora o processo de acordo com EP 0.123.416 A1 tenha que iniciar a partir de uma solução equimolar dos materiais iniciais acima mencionados, no processo de acordo com EP 0.032.807 A1, a razão molar destes materiais iniciais pode variar. Entretanto, nenhuma informação explícita pode ser obtida com respeito a isto de EP 0.032.807 A1; nos exemplos, misturas

equimolares ou um excesso de uma e meia vezes de ácido propiônico são usados. No último caso, o sólido resultante, contudo, é uma mistura de dipropionato de potássio e pentapropionato de dipotássio.

5 A US 3.008.986 descreve a produção de propionato de sódio sólido ácido que, como subproduto indesejado, compreende traços de dipropionato de sódio dentro da faixa de umas poucas centenas de ppm.

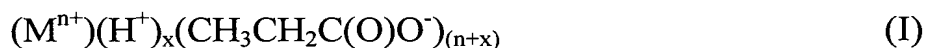
10 No campo de nutrição animal, propionatos ácidos oferecem, em particular, a vantagem de que cátions desejados podem ser combinados com um valor nutricional favorável via estes compostos. Especialmente propionatos ácidos compreendendo sódio oferecem a vantagem de que o elemento traço sódio necessitou não ser adicionado separadamente como é costumeiro de outro modo na forma de NaCl, mas já está presente como uma fonte de sódio. Via um teor de ácido propiônico definido em propionatos ácidos contendo sódio, o teor de íons sódio poderia em adição ser controlado
15 ou restringido. Um teor pequeno ou restringido de cátions, e.g. também de íons potássio, é desejável na medida em que o último, em particular no caso de animais monogástricos, e especialmente no caso de aves domésticas, leva a uma ingestão de líquido aumentada (bebericação aumentada) e assim à diluição das fezes dos animais, e conseqüentemente pode exibir uma ação
20 diurética.

Portanto um objetivo da presente invenção foi proporcionar compostos tão estáveis quanto possível na forma sólida, em particular cristalina e/ou seca, que essencialmente compreende ácido propiônico, e propionatos de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, e também
25 processos para a produção deles. Estes processos de produção devem permitir em particular o ajuste controlado do teor e especialmente o ajuste de um teor alto de ácido propiônico nos compostos alvo. Em adição, os processos de produção devem ser capazes de serem empregados eficientemente no contexto da produção industrial. Por este motivo, os compostos da invenção

também devem ser distinguidos, em particular, por simples manuseio e especialmente por uma pressão de vapor comparativamente baixa.

Este objetivo tem sido surpreendentemente alcançado pela obtenção dos compostos alvos a partir de uma mistura homogênea definida de
 5 ácido propiônico e o respectivo propionato de metal alcalino-terroso ou propionato de metal alcalino neutro, a mistura sendo quer virtualmente anidra quer pelo menos possuindo apenas um teor de água muito baixo.

A presente invenção portanto refere-se a um processo (A) para produzir uma composição compreendendo ácido propiônico em forma sólida
 10 e essencialmente pura, compreendendo pelo menos um composto de acordo com a fórmula (I)



onde

M^{n+} é um cátion de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso n-valente, e.g. lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, berílio, magnésio, cálcio,
 15 estrôncio ou bário; preferivelmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio; e particularmente preferivelmente sódio ou cálcio; n sendo igual a 1 ou 2; e

x é um número dentro da faixa de 0,25 a 5, preferivelmente dentro da faixa de 0,3 a 3,5; e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 0,3 a 2,5;

20 no qual uma mistura homogênea é produzida a partir de propionato de metal alcalino-terroso ou propionato de metal alcalino neutro e ácido propiônico em uma razão molar dentro da faixa de 1:0,25 a 1:5, preferivelmente dentro da faixa de 1:0,3 a 1:3,5; e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:0,3 a 1:2,5, com aquecimento, e a
 25 mistura homogênea é solidificada, e

o teor de água da mistura homogênea, pelo menos no início da solidificação, e em particular também durante ela, sendo menor do que 1% em peso, baseado no peso total da mistura.

Propionatos de metal alcalino-terroso ou propionatos de metal alcalino neutros significam aqui e adiante aqueles que não possuem teor de prótons. Preferivelmente, é feito uso dos propionatos neutros dos seguintes metais: lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio, berílio, magnésio, cálcio, 5 estrôncio ou bário; particularmente preferivelmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio; e muito particularmente preferivelmente sódio ou cálcio. Tais propionatos neutros e processos para a produção deles são conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica; alguns destes compostos também estão comercialmente disponíveis, e.g. propionato de sódio (E281), 10 propionato de potássio (E283) e propionato de cálcio (E282).

Um procedimento costumeiro para a produção dos propionatos neutros a serem usados é, e.g., reação do respectivo hidrogeno-carbonato, carbonato ou hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso com ácido propiônico. Nesta variante, um procedimento pode ser seguido, e.g. de 15 tal modo que o hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso sólido ou uma solução aquosa concentrada do mesmo, é dissolvido(a), se apropriado com esfriamento e/ou agitação, em ácido propiônico preferivelmente concentrado. Esta mistura é então trazida, se apropriado após neutralização de ácido em excesso, para cristalização, e.g. por diminuição do teor de água ou 20 ácido da mistura, que procede por meio de processos costumeiros conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica, e.g. evaporação, extração, destilação e semelhante. O propionato de metal alcalino ou propionato de metal alcalino-terroso neutro cristalizado é então isolado por processos conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica para separação de fases 25 sólida e líquida. Geralmente, é feito uso de um propionato neutro que compreende não mais do que 0,5% em peso, baseado no peso total da fonte de propionato neutro usada, de constituintes estranhos diferentes de água. Preferivelmente, é feito uso de uma fonte de propionato neutro que compreende menos do que 0,1% em peso, e em particular menos do que

0,05% em peso, em cada caso baseado no peso total da fonte de propionato neutro usada, de íons potássio.

Costumeiramente, para produzir a mistura homogênea, é feito uso de um ácido propiônico concentrado possuindo um teor de ácido propiônico de pelo menos 95% em peso, e em particular de pelo menos 99% em peso, baseado no peso total.

A mistura homogênea dos materiais iniciais pode ser produzida por procedimentos costumeiros conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica, e.g. por misturação, agitação ou dissolução usando temperaturas elevadas, e.g. acima de 30°C, ou por um uso combinado destes processos. A seqüência de uso dos materiais iniciais é de menor importância. Vantajosamente, os materiais iniciais são combinados em uma tal maneira que uma mistura líquida homogênea de materiais iniciais na razão molar desejada é obtida. Se, após a combinação, todos os componentes não estiverem presentes completamente na forma dissolvida, a temperatura é elevada, preferivelmente com agitação, até que a massa fundida ou solução desejada seja obtida. Durante combinação dos materiais iniciais a mistura reacional é vantajosamente mexida, e.g. agitada. A agitação é continuada até após completitude da combinação pelo menos até ser obtida a massa fundida ou solução, no último caso, costumeiramente até o final ou a terminação de cristalização.

De acordo com a invenção, os materiais iniciais podem ser misturados em todas as aparelhagens costumeiras usadas para produzir uma mistura líquida homogênea, tais como reatores, vasos, frascos etc., em particular em tanques agitados, especialmente aquelas possuindo superfícies de troca de calor interna. Estas são conhecidas por aquelas pessoas experientes na técnica. Para evitação de efeitos de corrosão, e.g. em reatores ou vasos feitos de aço, é vantajoso quando as superfícies e as paredes entrando em contato com ácido propiônico são revestidas com uma camada

protetora resistente a ácido, e.g. de Teflon®, ou são internamente revestidas com aços liga-alta especialmente resistentes a ácido.

De acordo com a invenção, a mistura homogênea é produzida com aquecimento. Isto é tomado para significar geralmente temperaturas de pelo menos 30°C, em particular de pelo menos 40°C, e especialmente de pelo menos 50°C, geralmente 250°C, e em particular 200°C, não sendo ultrapassadas. A temperatura requerida para obter uma mistura homogênea dependerá no caso individual do tipo de cátion de metal usado e também da razão molar dos materiais iniciais usados. É essencial para a invenção no processo de produção (A) que o aquecimento gere uma mistura completamente homogênea. Esta mistura homogênea pode ser quer uma massa fundida quer uma solução.

Para realizar o processo (A) de acordo com a invenção, geralmente é seguido um procedimento de tal modo que os materiais iniciais são combinados na temperatura ambiente. A combinação pode ser simultânea ou seqüencial, e independentemente uma da outra em cada caso em porções, e.g. em 1, 2, 3, 4 ou mais, em particular 2 a 20, e especialmente 3 a 10 porções, ou continuamente, e.g. em velocidade constante, decrescente ou crescente. Subseqüentemente, a mistura reacional é aquecida até que a mistura homogênea seja obtida na forma de uma massa fundida ou uma solução. Adição contínua de um ou de ambos os materiais iniciais também pode proceder em uma tal maneira que o(s) material(ais) inicial(ais) trazido(s) e mantido(s) na temperatura ambiente é (são) adicionado(s) na mistura reacional já aquecida. Costumeiramente, a temperatura da mistura é ajustada em uma tal maneira que, e.g. por combinação da velocidade de adição e/ou esfriamento ou aquecimento da mistura e/ou dos materiais iniciais adicionados, que a mistura é mantida em uma temperatura dentro da faixa de 30°C a 200°C, e em particular dentro da faixa de 40°C a 180°C.

De acordo com a invenção a mistura homogênea obtida nesta

maneira é pelo menos em parte solidificada. Dependendo de se a mistura homogênea está presente na forma de uma massa fundida ou de uma solução, a etapa de solidificação pode variar. Solidificação significa aqui que a mistura, no caso de uma massa fundida, é trazida para endurecimento (variante A1), ou no caso de uma solução, é trazida para cristalização (variante A2). No primeiro caso (A1), costumeiramente a mistura homogênea inteira é trazida para endurecimento, se apropriado uma quantidade pequena de umidade residual, em particular ácido propiônico, estando presente no produto endurecido, e.g. menos do que 1% em peso, em particular menos do que 0,5% em peso, baseado no peso total de produto (i.e. a composição sólida resultante). Preferivelmente, o produto endurecido não compreende umidade residual. No último caso (A2), geralmente uma fase sólida é cristalizada da mistura líquida, uma parte da fase líquida sendo obtida como licor-mãe.

A solidificação é preferivelmente causada por esfriamento da mistura, e.g. para uma temperatura de abaixo 30°C, e em particular para a temperatura ambiente, e/ou por evaporação de constituintes voláteis da mistura, em particular água ou ácido propiônico, se apropriado sob vácuo. O esfriamento ou a evaporação pode, no caso da variante A2, proceder na presença de cristais semente do respectivo desejado composto de fórmula (I). Se a mistura reacional, sob esfriamento ou evaporação, em adição a uma fase sólida compreendendo o composto de fórmula (I), também forma uma fase líquida (se a solidificação portanto procede de acordo com a variante A1 ou A2), depende no caso individual do tipo de cátion de metal usado e também da razão molar dos materiais iniciais usados ou da estequiometria do composto de fórmula (I) resultante. Isto pode ser determinado em uma maneira simples no caso individual por aquelas pessoas experientes na técnica pela reprodução da rota de produção aqui descrita.

Se aquecimento da mistura homogênea leva a uma massa fundida (variante A1), esta é geralmente trazida para endurecimento por

esfriamento. Neste caso costumeiramente é obtida uma fase sólida única que essencialmente compreende pelo menos um, e.g. 1 ou 2, composto(s) de fórmula (I). Uma vantagem desta variante do processo de acordo com a invenção é, em particular, que sem o uso de uma etapa de secagem é obtido um produto seco, e.g. possuindo um teor de umidade residual de água e/ou ácido propiônico de no máximo 1% em peso, baseado no peso total do produto. Por meio de uma etapa de secagem, como descrito aqui adiante, este teor de umidade residual pode ser reduzido ainda mais.

Se aquecimento da mistura homogênea leva a uma solução (variante A2), está é preferivelmente trazida para cristalização por esfriamento. Neste caso costumeiramente é obtida uma fase sólida que essencialmente compreende um, e.g. 1 ou 2, e em particular 1, composto(s) de fórmula (I) e uma fase líquida (licor-mãe). Após cristalização, o produto sólido resultante é separado do licor-mãe. A fase sólida pode ser separada do licor-mãe por processos costumeiros conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica para isto, e.g. filtração ou centrifugação, preferivelmente via centrifugação, em particular usando centrífugas empurradoras ou de descarga por lâmina. O produto assim obtido geralmente ainda contém quantidades pequenas de ácido propiônico, água e/ou propionato neutro usados, que podem ser reduzidas por uma etapa de secagem subsequente, como descrito aqui adiante.

Se o endurecimento (variante (A1)) é causado por esfriamento, este geralmente procede no curso de uns poucos minutos. Se a cristalização (variante (A2)) é causada por esfriamento, este preferivelmente procede lentamente, vantajosamente durante um período de uma ou mais horas, e.g. dentro da faixa de 1 a 48 h, em particular de 2 a 24 h, e especialmente de 4 a 12 h. Neste caso, o composto alvo cristaliza. Esfriamento pode proceder, e.g. em uma velocidade de esfriamento dentro da faixa de cerca de 1 a cerca de 25 K/h, e.g. cerca de 2 a 20 K/h. Para alcançar cristalização total do composto

alvo, é vantajoso esfriar a mistura reacional em citado período para uma temperatura de abaixo de 30°C, e.g. para a temperatura ambiente ou abaixo. Geralmente neste caso a temperatura não cai abaixo de 0°C, e em particular 5°C.

5 Se, no caso de variante (A2), uma solução é trazida para cristalização por esfriamento, pode ser vantajoso, após iniciação da formação de cristal, redissolver as sementes de cristal ou os cristais pequenos primeiro formadas(os) por elevação de temperatura repetida, e.g. por 5 a 10°C, ou se necessário maior, e reiniciar o processo de cristalização subsequente por
10 esfriamento repetido, se apropriado lento.

 Em adição, no caso de variante (A2) pode ser vantajoso adicionar na solução pré-existente, e.g. produzida antecipadamente pelo processo de acordo com a invenção, cristais do composto de fórmula (I) desejado para promover o processo de cristalização, i.e. para o propósito do
15 que é chamado de “semeadura”. Tais cristais podem ser adicionados na forma úmida ou seca, e.g. suspensos em um líquido, preferivelmente uma fase de ácido propiônico, ou uma combinação destas formar. Neste caso a adição geralmente, mas não necessariamente, procede acima de uma temperatura que leva à formação espontânea de cristais, e em qualquer caso abaixo de uma
20 temperatura na qual os cristais semente adicionados se dissolvem. Temperaturas de mistura reacional adequadas em cada caso podem ser determinadas por aquelas pessoas experientes na técnica sem problemas em experimentos de rotina. O processo de cristalização pode ser então continuado como descrito acima.

25 O produto que, em particular no caso de variante (A2) ainda está úmido pode ser seco por processos de secagem costumeiros, e.g. sob vácuo e/ou aquecimento moderado. Secadores e processos de secagem que podem ser usados para isto são conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica e descritos em K. Kröll, *Trockner und Trocknungsverfahren*

[Secadores e Processos de Secagem], 2nd edition, Springer Verlag, Berlin 1978. Em particular, pode ser feito uso de, e.g., secadores de contato, secadores de leito fluidizado e secadores de calor radiante. Também é possível o uso de secadores por pulverização, vantajosamente as etapas de
5 cristalização e de secagem procedendo em paralelo. Sob secagem, a volatilidade relativamente alta do ácido propiônico presente no produto e também se apropriada uma estabilidade de temperatura limitada do produto, têm que ser levadas em consideração. Durante a secagem, costumeiramente no caso de propionatos de metal alcalino ácidos, temperaturas de produto
10 ultrapassarão 75°C, e em particular 50°C, e no caso de propionatos de metal alcalino-terroso ácidos, temperaturas de produto não ultrapassarão 150°C.

O teor de água restante no produto ou na composição resultante (teor de água residual) em variante (A1) após endurecimento e uma etapa de secagem, ou no caso de (A2) após uma etapa de secagem, é
15 geralmente não maior do que cerca de 0,5 a 0,01% em peso, baseado no peso total da composição. No caso (A1), o teor de água é particularmente preferivelmente no máximo 0,3% em peso, muito particularmente preferivelmente no máximo 0,2% em peso, e freqüentemente está dentro da faixa de 0,25 a 0,01% em peso, baseado no peso total da composição. Neste
20 caso o teor de água é determinado em cada caso por titulação oxidimétrica de acordo com Karl Fischer (e.g. descrito em Wiland, *Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration* [Determinação de água por titulação de Karl Fischer], Darmstadt, GIT, 1985).

Aqui e adiante, a expressão peso total da composição é usada
25 sinonimamente com a expressão peso seco total. O peso seco total é para ser considerado para significar o peso da composição que é dado pela secagem do produto abaixo de sua temperatura de decomposição, e.g. no caso de propionatos de metal alcalino ácidos, pela secagem durante um período de 1 h em uma temperatura de 40°C e uma pressão de 5,0 kPa, ou no caso de

propionatos de metal alcalino-terroso ácidos, durante um período de 1 h em uma temperatura de 100°C e uma pressão de 100 kPa a 5,0 kPa, em particular de 5,0 kPa.

5 No processo (A1) de acordo com a invenção, M^{n+} é preferivelmente um metal alcalino, particularmente preferivelmente sódio ou potássio, e muito particularmente preferivelmente sódio.

10 No processo (A1) de acordo com a invenção, a razão molar de propionato de metal alcalino neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:0,4 a 1:3, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:0,5 a 1:2,5; e.g. cerca de 1:1 ou 1:2.

No processo (A1) de acordo com a invenção, em particular são obtidos compostos de fórmula (I) nos quais x está dentro da faixa de 0,4 a 3, e especialmente dentro da faixa de 0,5 a 2,5; e.g. cerca de 1 ou 2.

15 Em uma modalidade particularmente preferida do processo (A1) de acordo com a invenção, M^{n+} é sódio e a razão molar de propionato de sódio neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:0,4 a 1:3, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:0,5 a 1:2,5; e.g. cerca de 1:1 ou 1:2. Os
20 propionatos de sódio ácidos obtidos nesta modalidade exibem, em calorimetria de varredura diferencial (DSC), um ponto de transição de fase, dependendo da composição deles, em particular em uma temperatura de 61°C, e se apropriado a 90°C. Em adição, o difratograma de raios-X em pó destes propionatos de sódio ácidos é caracterizado, em particular, por picos de
25 difração em pelo menos 4, em particular pelo menos 5, e especialmente pelo menos 7, espaçamentos de retículo cristalino selecionados de $d = 13,63$; $13,13$; $13,03$; $11,09$; $9,71$; $9,59$; $3,94$; $2,84$; $2,79$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Outros picos de difração são freqüentemente observados em seguintes espaçamentos de retículo cristalino: $d = 4,88$; $4,14$; $3,68$; $3,46$; $3,26$; $3,09$ e/ou $2,96$ [Å] ($\pm 0,04$

[Å]). É óbvio para aquelas pessoas experientes na técnica que espaçamentos de retículo cristalino muito próximos podem ser sobrepostos por outros no difratograma de raios X em pó. Isto pode ocorrer, em particular, nas posições de reflexão para $d = 13,13$ e $13,03$ [Å] e $d = 9,71$ e $9,59$ [Å], de modo que em cada caso apenas uma reflexão é observada neste espaçamento de retículo cristalino. Intensidades relativas típicas obtidas nesta modalidade para $x = 2$ (veja exemplo 1 aqui adiante) e $x = 1$ (veja exemplo 3 aqui adiante) no difratograma de raios-X em pó são listadas em tabela 1.

Tabela 1

Picos de difração	$d (\pm 0,04)$ [Å] [1 Å = 0,1 nm]	I_{rel} [%] ($x = 2$)	I_{rel} [%] ($x=1$)
1	13,63	3,7	41,6
2	13,13	3,8	-
3	13,03	-	42,5
4	11,09	38,7	12,8
5	9,71	-	100
6	9,59	100	-
7	3,94	2,7	7,6
8	2,84	1,5	4,7
9	2,79	3,7	2,6

No processo (A2) de acordo com a invenção, M^{n+} é preferivelmente um metal alcalino-terroso, particularmente preferivelmente cálcio ou magnésio, e muito particularmente preferivelmente cálcio.

No processo (A2) de acordo com a invenção, a razão molar de propionato de metal alcalino-terroso neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:0,5 a 1:10, particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:1 a 1:8; e muito particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:2 a 1:5; e.g. cerca de 1:3.

No processo (A2) de acordo com a invenção, em particular são obtidos compostos de fórmula (I) nos quais x está dentro da faixa de 0,25 a 0,6, e especialmente dentro da faixa de 0,3 a 0,5; e.g. cerca de 0,4.

Em uma modalidade particularmente preferida do processo (A2) de acordo com a invenção, M^{n+} é cálcio e a razão molar de propionato de cálcio neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está

preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:1 a 1:8, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:2 a 1:5; e.g. cerca de 1:3. Os propionatos de cálcio ácidos obtidos nesta modalidade exibem um ponto de transição de fase em calorimetria de varredura diferencial em particular em uma temperatura dentro da faixa de 167 a 168°C. Em adição, o difratograma de raios-X em pó destes propionatos de cálcio ácidos é caracterizado, em particular, por picos de difração em pelo menos 5, em particular pelo menos 7, e especialmente pelo menos 9, e muito especialmente todos os espaçamentos de retículo cristalino selecionados de $d = 12,70; 9,42; 8,91; 8,16; 6,65; 6,38; 4,51; 4,26; 4,03; 3,81$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Outros picos de difração são freqüentemente observados neste caso em seguintes espaçamentos de retículo cristalino: $d = 24,86; 3,93; 3,32; 2,83$ e/ou $2,56$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Intensidades relativas típicas obtidas nesta modalidade para $x = 0,4$ (veja exemplo 4 aqui adiante) no difratograma de raios-X em pó são listadas em tabela 2.

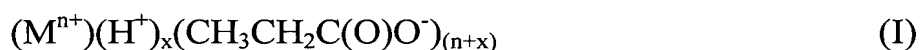
Tabela 2

Picos de difração	$d (\pm 0,04)$ [Å] [1 Å = 0,1 nm]	I_{rel} [%]
1	12,70	100
2	9,42	0,5
3	8,91	0,5
4	8,16	2,9
5	6,65	0,6
6	6,38	1,5
7	4,51	0,5
8	4,26	1,8
9	4,03	0,4
10	3,81	0,7

O processo (A) de acordo com a invenção pode ser realizado contínua, semi-continuamente ou em batelada. É particularmente vantajoso na variante (A1) que um produto seco seja obtível sem o uso de uma etapa de secagem, e que a estequiometria do composto de fórmula (I) resultante possa ser ajustada livremente sobre uma faixa ampla via seleção da razão molar dos materiais iniciais na mistura homogênea produzida. Geralmente, composições

compreendendo compostos de fórmula (I) podem ser produzidas nesta maneira que possuem um teor de ácido propiônico dentro da faixa de 5 a 70% em peso, e em particular dentro da faixa de 10 a 6% em peso, baseado no peso total da composição.

5 A presente invenção adicionalmente se refere a um processo (B) para produção de uma composição compreendendo ácido propiônico em forma sólida e essencialmente pura, compreendendo pelo menos um composto de acordo com a fórmula (I)



onde

10 M^{n+} é um cátion de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso n-valente, e.g. lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, berílio, magnésio, cálcio, estrôncio ou bário; preferivelmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio; e particularmente preferivelmente sódio ou cálcio; n sendo igual a 1 ou 2; e

15 x é um número dentro da faixa de 0,25 a 5, preferivelmente dentro da faixa de 0,3 a 3,5; e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 0,3 a 2,5;

no qual uma mistura homogênea é produzida a partir de propionato de metal alcalino-terroso ou propionato de metal alcalino neutro e ácido propiônico em uma razão molar dentro da faixa de 1:0,25 a 1:5; com aquecimento, e a mistura homogênea é trazida para cristalização,

20

o teor de água da mistura homogênea, pelo menos no início da cristalização, e em particular também durante ela, sendo menor do que 1 a 15% em peso, baseado no peso total da mistura; e

a razão molar de propionato de metal alcalino-terroso ou propionato de metal alcalino neutro e ácido propiônico na mistura homogênea não estando dentro da faixa de 1:0,75 a 1:1,75, quando M^{n+} é potássio.

25

Com respeito aos propionatos de metal alcalino (alcalino-terroso) neutros usáveis nesta variante (B), aplicam-se as afirmações feitas

acima sobre o processo (A) de acordo com a invenção.

Na variante (B), para produção da mistura homogênea, pode ser feito uso não apenas de ácido propiônico concentrado, como em variante (A1), mas também de uma solução aquosa do mesmo. No último caso, a
5 solução aquosa de ácido propiônico usada preferivelmente possui uma concentração de pelo menos 95% em peso, com maior preferência de pelo menos 98% em peso. Particularmente preferivelmente, é feito uso de ácido propiônico concentrado possuindo um teor de ácido propiônico de pelo menos 99% em peso. A concentração de ácido propiônico ou de solução de ácido
10 propiônico está preferivelmente dentro da faixa de 95 a 99% em peso.

Se os propionatos de metal alcalino (alcalino-terroso) neutros a serem usados são produzidos pela reação com ácido propiônico em solução aquosa, como explicado acima para processo (A), neste caso as razões molares dos materiais iniciais podem ser vantajosamente selecionadas
15 diretamente de tal modo que os componentes ácido propiônico, propionato de metal alcalino (alcalino-terroso) neutro e água na batelada de reação resultante já estejam nas razões molares requeridas acima mencionadas. Na variante (B), o licor-mãe da cristalização também pode ser usado na produção da mistura homogênea.

20 A mistura homogênea pode ser produzida por combinação dos materiais iniciais e aquecimento da mistura reacional na mesma maneira como descrito acima para variante (A). Aqui, é essencial para a invenção, em particular que a cristalização proceda de uma solução aquosa. Esta pode, como descrito acima para (A2), ter sido ou ser misturada com cristais semente
25 até mesmo antes do início da cristalização. A solução aquosa é, preferivelmente com agitação continuada, trazida para cristalização, e.g. por evaporação parcial ou por esfriamento, preferivelmente por esfriamento. Se a cristalização é causada ou induzida ou acelerada por evaporação controlada da fase líquida, preferivelmente sob vácuo, é necessário garantir que as razões

molares dos componentes na solução permaneçam dentro das faixas especificadas acima no início da cristalização.

Após a cristalização o produto sólido, como descrito acima para (A2), é separado do licor-mãe e preferivelmente submetido a uma etapa de secagem, igualmente como descrito acima para (A2). Isto produz composições compreendendo compostos de fórmula (I) que possuem teores secos como descritos acima para (A1) ou (A2). Podem ser produzidas composições compreendendo compostos de fórmula (I) que possuem um teor de ácido propiônico dentro da faixa de 5 a 70% em peso, e em particular dentro da faixa de 10 a 65% em peso, baseado no peso total da composição.

Em uma modalidade preferida do processo (B) de acordo com a invenção, M^{n+} é preferivelmente um metal alcalino, particularmente preferivelmente sódio ou potássio, e muito particularmente preferivelmente sódio.

No processo (B) de acordo com a invenção, a razão molar de propionato de metal alcalino neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:8 a 1:2,2, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:1,9 a 1:2,1; e.g. cerca de 1:2.

Nesta variante (B), em particular são obtidos compostos de fórmula (I) nos quais x está dentro da faixa de 1,8 a 2,2, e especialmente dentro da faixa de 2,1 a 2,2; e.g. cerca de 2.

Em uma modalidade particularmente preferida do processo (B) de acordo com a invenção, M^{n+} é sódio e a razão molar de propionato de sódio neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:1,8 a 1:2,2, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:1,9 a 1:2,1; e.g. cerca de 1:2. Os propionatos de sódio ácidos obtidos nesta modalidade exibem, em calorimetria de varredura diferencial (DSC), um ponto de transição de fase,

dependendo da composição deles, em particular em uma temperatura de 61°C. Em adição, o difratograma de raios-X em pó destes propionatos de sódio ácidos é caracterizado, em particular, por picos de difração em pelo menos 4, em particular pelo menos 5, e especialmente pelo menos 7, espaçamentos de

5 retículo cristalino selecionados de $d = 13,63; 13,13; 13,03; 11,09; 9,71; 9,59; 3,94; 2,84; 2,79$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Outros picos de difração são freqüentemente observados em seguintes espaçamentos de retículo cristalino: $d = 4,88; 4,14; 3,68; 3,46; 3,26; 3,09$ e/ou $2,96$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Intensidades relativas típicas obtidas nesta modalidade para $x = 2$ (veja exemplo 5 aqui adiante) no

10 difratograma de raios-X em pó são listadas em tabela 3.

Tabela 3

Picos de difração	$d (\pm 0.04)$ [Å] [1 Å = 0,1 nm]	I_{rel} [%]
1	13,63	3,7
2	13,13	3,8
3	11,12	38,7
4	9,59	100
5	3,95	2,7
6	2,84	1,5
7	2,79	3,7

Em uma outra modalidade preferida do processo (B) de acordo com a invenção, M^{n+} é preferivelmente um metal alcalino-terroso, particularmente preferivelmente cálcio ou magnésio, e muito particularmente

15 preferivelmente cálcio.

No processo (B) de acordo com a invenção, a razão molar de propionato de metal alcalino-terroso neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:0,5 a 1:10, particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:1 a 1:8; e muito

20 particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:2 a 1:5; e.g. cerca de 1:3.

Nesta variante (B), em particular são obtidos compostos de fórmula (I) nos quais x está dentro da faixa de 0,25 a 0,6, e especialmente dentro da faixa de 0,3 a 0,5; e.g. cerca de 0,4.

Em uma modalidade particularmente preferida do processo (B)

de acordo com a invenção, M^{n+} é cálcio e a razão molar de propionato de cálcio neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está preferivelmente dentro da faixa de cerca de 1:1 a 1:8, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 1:2 a 1:5; e.g. cerca de 1:3. Os propionatos de cálcio ácidos obtidos nesta modalidade exibem um ponto de transição de fase em calorimetria de varredura diferencial em particular em uma temperatura dentro da faixa de 167 a 168°C. Em adição, o difratograma de raios-X em pó destes propionatos de cálcio ácidos é caracterizado, em particular, por picos de difração em pelo menos 5, em particular pelo menos 7, e especialmente pelo menos 9, e muito especialmente todos os espaçamentos de retículo cristalino selecionados de $d = 12,70; 9,42; 8,91; 8,16; 6,65; 6,38; 4,51; 4,26; 4,03; 3,81$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Outros picos de difração são freqüentemente observados neste caso em seguintes espaçamentos de retículo cristalino: $d = 24,86; 3,93; 3,32; 2,83$ e/ou $2,56$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Intensidades relativas típicas obtidas nesta modalidade para $x = 0,4$ (veja exemplo 6 e exemplo 7 aqui adiante) no difratograma de raios-X em pó correspondem às intensidades relativas listadas em tabela 2 acima para as posições de reflexão respectivas.

O processo de acordo com a invenção (B) pode ser realizado contínua, semi-continuamente ou em batelada. Geralmente, podem ser produzidos nesta maneira compostos de fórmula (I) que possuem um teor de ácido propiônico dentro da faixa de 5 a 70% em peso, e em particular dentro da faixa de 10 a 65% em peso em peso, baseado no peso total da composição.

Por meio dos processos e variantes de processo de acordo com a invenção, são obtidas composições compreendendo os compostos de fórmula (I) na forma sólida e substancialmente pura. Estas composições compreendendo compostos de fórmula (I) são novas e são portanto um outro tema da invenção. De acordo com a invenção as composições compreendem pelo menos um, e.g. 1, 2 ou mais, compostos de fórmula (I). Preferivelmente,

a composição essencialmente compreende um composto de fórmula (I), em particular na forma pura, ou uma mistura de dois compostos de fórmula (I).

Os compostos de fórmula (I) são distinguidos, em particular, por uma pressão de vapor mais baixa, comparados com o ácido propiônico livre, e portanto por uma estabilidade aumentada e uma manuseabilidade boa. As composições de acordo com a invenção compreendendo compostos de fórmula (I) podem possuir um teor de ácido propiônico dentro da faixa de 5 a 70% em peso, e em particular dentro da faixa de 10 a 65% em peso, baseado no peso total da composição. O teor de ácido propiônico no produto seco pode ser determinado em uma maneira costumeira, e.g. por titulação do ácido propiônico com uma base.

Os compostos de fórmula (I) ou as composições compreendendo estes são tipicamente obtidos na forma cristalina. Correspondem essencialmente ou completamente à fórmula (I): $(M^{n+})(H^+)_x(CH_3CH_2C(O)O^-)_{(n+x)}$, na qual x e n possuem os significados dados acima. É essencial para a invenção neste contexto que as composições possuam propionato de metal alcalino (alcalino-terroso) e ácido propiônico em forma cristalina associada. As modificações cristalinas obtidas pela invenção dos compostos de fórmula (I) podem ser identificadas, por exemplo, via espalhamento de raios-X em ângulo largo. Modificações indesejadas, e.g. propionatos de metal neutros livres, podem ser qualitativamente detectadas igualmente por este mesmo processo. Os picos de difração de raios-X são informados no presente pedido na forma de espaçamentos de retículo cristalino d [Å] independente do comprimento de onda dos raios-X usados, que podem ser calculados do ângulo de difração medido por meio da equação de Bragg.

Geralmente, o difratograma de raios-X em pó das composições de acordo com a invenção possui todos os picos de difração característicos da estrutura cristalina especial como informado acima, e.g. para os propionatos

de cálcio ou propionatos de sódio ácidos produzidos pelo processo de acordo com a invenção. Dependendo do grau de cristalinidade e da texturização dos cristais resultantes, entretanto, pode ocorrer enfraquecimento da intensidade dos picos de difração no difratograma de raios-X em pó, que também pode ser
5 tão grande que os picos de difração de intensidade baixa individuais não são mais detectáveis no difratograma de raios-X em pó. Picos de intensidade baixa individuais podem estar portanto ausentes, ou a razão de intensidade no difratograma de raios-X em pó pode ser mudada. A presença de todos os picos de difração respectivamente informados no difratograma de raios-X em
10 pó é uma indicação que estas são composições possuindo um ou mais composto(s) (I) de cristalinidade particularmente alta. É óbvio para aquelas pessoas experientes na técnica que as composições ou compostos (I) da invenção, em adição aos picos de difração característicos respectivamente informados, podem possuir outros picos de difração. Em adição, misturas das
15 composições da invenção compreendendo os compostos (I) com outros compostos cristalinos geralmente possuem picos de difração adicionais.

Por meio de calorimetria de varredura diferencial (DSC), no caso das composições da invenção, costumeiramente um ou mais ponto(s) de transição de fase podem ser observados. É assumido que cada ponto de
20 transição de fase observado é para ser designado para outro composto de fórmula (I), de modo que a ocorrência de dois picos na DSC indica a presença de dois compostos de fórmula (I) nas composições da invenção. Contudo, esta interpretação não é para ser considerada como limitante, porque, e.g., um composto de fórmula (I) individual possuindo dois picos de transição de fase
25 também poderia estar presente.

A fração de compostos de fórmula (I) nas composições se apropriado secas obtidas pelo processo de acordo com a invenção é costumeiramente pelo menos 97% em peso, em particular pelo menos 98% em peso, e especialmente pelo menos 99% em peso, em cada caso baseado no

peso total da composição. Neste contexto, a expressão “forma essencialmente pura” também é considerada para significar, para os propósitos da presente invenção, que as composições da invenção compreendendo um ou mais compostos de fórmula (I) podem compreender, como outros componentes, e.g. devido à umidade residual ou umidade residual cristalizada, geralmente de até 1,5% em peso de ácido propiônico, até 1,5% em peso de propionato de metal alcalino (alcalino-terroso) neutro e/ou de até 1% em peso de água, em cada caso baseado no peso total da composição. Em particular, o teor de água nas composições da invenção, se apropriado após uma etapa de secagem ter sido realizada, é no máximo 0,5% em peso, baseado no peso total da composição. Especialmente na variante de produção (A1), os valores estão freqüentemente marcadamente abaixo de citados valores limites.

Além disso, os compostos de fórmula (I) obtidos pela invenção são suficientemente estáveis para garantir manuseio fácil e processamento (adicional). Além disso, o teor de íon potássio das composições obtidas, desde que M^{n+} não seja potássio, é geralmente no máximo 1.000 ppm, e em particular no máximo 500 ppm, em cada caso baseado no peso total. O teor de cloreto devido às condições de produção nas composições obtidas pela invenção é geralmente menor do que 1.500 ppm, e em particular menor do que 1.000 ppm, em cada caso baseado no peso total.

Soluções aquosas das composições da invenção compreendendo compostos de fórmula (I) geralmente possuem pHs que diferem marcadamente dos pHs de soluções de ácido propiônico da mesma concentração ou dos propionatos neutros correspondentes.

Por exemplo, e.g. uma solução de concentração de 10% em peso de dipropionato de sódio a 20°C possui um pH de 4,9, e uma solução de concentração de 10% em peso de tripropionato de sódio possui um pH de 4,6, enquanto que uma solução de concentração de 10% em peso de propionato de sódio neutro a 20°C possui um pH de 7 a 8. Uma solução de concentração de

10% em peso de pentapropionato de dicálcio possui, a 20°C, um pH dentro da faixa de 5 a 6, enquanto que uma solução de concentração de 10% em peso de propionato de cálcio neutro possui, a 20°C, um pH dentro da faixa de 8 a 10. Uma solução de concentração de 10% em peso de ácido propiônico, em
5 contraste, possui a 20°C um pH de 2,5.

O produto sólido resultante pode, antes e/ou após uma etapa de secagem, ser cominuído, e.g. por meio de almofarizes, aparelhagens de corte, prensas de perfuração e moinhos de cilindro, aglomerado, e.g. por meio de misturadores, e/ou compactado, e.g. por meio de prensas e compactadores. As
10 aparelhagens usadas para uma tal cominuição são conhecidas por aquelas pessoas experientes na técnica.

Dependendo da aplicação desejada, pode ser produzida a composição produzida de acordo com a invenção e compreendendo um ou mais compostos de fórmula (I) pode ser adicionalmente processada, em
15 particular pós de tamanhos de partícula definidos podem ser gerados, as partículas geradas podem ser cobertas com revestimentos e/ou misturas com outros aditivos. Como exemplos de revestimentos ou materiais de revestimento, menção pode ser feita a óleos tais como óleo de feijão-soja, gorduras e ácidos graxos tal como ácido palmítico ou esteárico, ou
20 revestimentos de polímero, e.g. feitos de polialquilenos e seus derivados. Aditivos costumeiros são, em particular, auxiliares de fluxo tal como ácido silícico etc. Processos costumeiros para revestimento e também os aditivos que entram em consideração para o mesmo são conhecidos em princípio por aquelas pessoas experientes na técnica do respectivo campo, veja, e.g., DE
25 102.31.891 A1.

De acordo com a invenção, a composição produzida está na forma sólida, em particular como pó cristalizado, ou como grânulos ou compactado. Dependendo dos requerimentos de uso, os pós, grânulos ou compactados possuem um tamanho de partícula médio dentro da faixa de 1

μm a 10.000 μm , em particular de 10 μm a 1.000 μm , e especialmente de 100 μm a 500 μm .

A composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I), ou formulações
5 compreendendo estas, são adequadas, em particular, para uso como agentes de silagem ou aditivos de silagem na produção de silagem. A redução em pH causada por elas, e.g. para a ordem de magnitude de cerca de 3 a 4, contrataca a ocorrência de bactérias putrefatas, em particular, o desenvolvimento de leveduras nocivas é inibido. A fermentação de ácido lático pode ser
10 acelerada, ou fermentação secundária pode ser prevenida.

A composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) é também adequada como aquilo que é chamado de acidulante. Acidulantes são considerados para
15 significarem aquelas substâncias que abaixam o pH. A expressão compreende não apenas aquelas substâncias que abaixam o pH no substrato (e.g. ração animal), mas também aquelas que abaixam o pH no trato gastrointestinal de um animal.

A composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) é adequada, em
20 adição, como conservante, em particular como conservante para ração animal e/ou forragem verde.

A composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) é adequada, em
adição como suplemento alimentício.

25 A composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) ou formulações compreendendo estas também são adequadas para uso em comidas para animais (comidas de animal), em particular como aditivo em ração animal na forma de aditivos de comida e especialmente como aditivo em pré-misturas

de comidas de animal. Pré-misturas são misturas que geralmente compreendem minerais, vitaminas, aminoácido, elementos traço e se apropriadas enzimas. Comida de animal e aditivos de comida de animal que compreendem a composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo compostos de fórmula (I) são particularmente adequadas para animais monogástricos tais como porcos, especialmente porquinhos, porcas de procriação e porcos capados, e também aves domésticas, especialmente frangos, galinhas poedeiras, perus, patos, gansos, codornas, faisões e avestruzes.

Dependendo das outras substâncias ou aditivos presente na comida ou aditivo de comida, o teor da composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo compostos de fórmula (I) na comida ou aditivo de comida pode variar enormemente. Em aditivos de comida, o teor também depende do tipo de formulação, e.g. da adição de auxiliares tais como dessecantes, de um possível revestimento e do teor de umidade residual. Costumeiramente, o teor de composição sólida produzida de acordo com a invenção e compreendendo compostos de fórmula (I) no aditivo de comida está, e.g., dentro da faixa de 0,1 a 99,5% em peso, em particular de 0,5 a 75% em peso, e especialmente de 1 a 50% em peso, baseado no peso seco total de aditivo de comida de animal. A composição sólida produzida de acordo com a invenção e é também adequada para uso em uma pré-mistura e pode neste caso ser usada, e.g. adicionada, nas quantidades costumeiras.

Em particular, no caso do uso em comida de animal e aditivos de comida de animal para aves domésticas, um teor baixo de potássio é vantajoso, porque o potássio neste caso pode exibir uma ação diurética. O uso das composições produzidas de acordo com a invenção nas quais M^{n+} é, e.g. sódio, para o propósito acima mencionado assim representa uma fonte de propionato e sódio ácida sem a fração de íons potássio sendo necessariamente aumentada. Por exemplo, pode ser formulado um aditivo de comida sólida de

animal que compreende a composição sólida ou o composto (I) produzida(o) de acordo com a invenção e está essencialmente livre de íons potássio. Neste caso, essencialmente livre de íons potássio significa que o teor de íon potássio é no máximo 1.000, e em particular no máximo 500 ppm, em cada caso baseado no peso do aditivo de comida de animal.

Comidas de animal são compostas em uma tal maneira que o requerimento de nutriente correspondente para a respectiva espécie de animal é otimamente coberto. Geralmente, componentes de comida de animal de planta tais como farinha de milho, de trigo, ou de cevada, farinha de extração de semente de linho, farinha de extração de semente de colza, farinha verde ou farinha de ervilha são selecionados como fontes de proteína bruta. Para garantir teor de energia correspondente da comida de animal, óleo de feijão-soja ou outras gorduras animais ou vegetais são adicionadas. Visto que as fontes de proteína de planta compreendem alguns aminoácidos essenciais apenas em quantidade insuficiente, comidas de animal são freqüentemente enriquecidas com aminoácidos. Estes são primariamente lisina e metionina. Para garantir o suprimento de mineral e de vitamina dos animais de fazenda, em adição minerais e vitaminas são adicionados. O tipo e a quantidade de minerais e vitaminas adicionados dependem da espécie de animal e são conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica (see, e.g., Jeroch et al., *Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere* [Nutrição de animais de fazenda], Ulmer, UTB). Para cobrir o requerimento de nutrientes e de energia, podem ser usadas rações completas que compreendem todos os nutrientes em uma razão de uns com os outros cobrindo os requerimentos. Pode formar a única ração para animais. Alternativamente, uma ração suplementar pode ser adicionada em uma ração de ganho de peso feita de cereais. Isto refere-se às misturas de ração ricas em proteína, mineral e vitamina que suplementam a ração.

Para muitos dos propósitos acima mencionados, em particular

no campo de nutrição animal, alimentos e conservantes e silagem, pode ser vantajoso combinar as composições da invenção compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) com outros sólidos conhecidos para os citados propósitos em uma formulação. Uma substância adequada para isto é, em particular, o diformiato de sódio ácido na forma sólida descrita no pedido alemão anterior DE 10.2005.017.089.7 do requerente.

Os exemplos aqui adiante servem para ilustrar a invenção e em nenhum modo são considerados como limitantes.

Exemplos

10 Processo de Produção A

Variante A1

Exemplo 1: Tripropionato de sódio $[\text{NaH}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_3]$

555 g de ácido propiônico e 350 g de propionato de sódio foram adicionados em um vaso agitado de 0,5 L equipado com camisa, válvula de saída de fundo, agitador de âncora e criostato e aquecidos para 70°C até que fosse obtida uma massa fundida homogênea. A massa fundida foi drenada para dentro de uma concha de metal e endurecida por esfriamento. O sólido resultante (858 g) que foi cominuído e seco por 6 h a 45°C sob um vácuo de jato de água teve um teor de ácido propiônico de 61,64% em peso e teor de água de 0,08% em peso.

Exemplo 2: Propionato de sódio ácido $[\text{NaH}_{1,3}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_{2,3}]$

O procedimento de exemplo 1 foi seguido, 400 g de ácido propiônico e 400 g de propionato de sódio sendo usados. O sólido cominuído resultante (762 g) teve um teor de ácido propiônico de 49,77% em peso e teor de água de 0,03% em peso.

Exemplo 3: Dipropionato de sódio $[\text{NaH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2]$

O procedimento de exemplo 1 foi seguido, 390 g de ácido propiônico e 500 g de propionato de sódio sendo usados e a mistura sendo

aquecida para 165°C até que fosse obtida uma mistura líquida homogênea. O sólido cominuído resultante (817 g) teve um teor de ácido propiônico de 43,46% em peso e teor de água de 0,19% em peso.

Variante A2

5 Exemplo 4: Propionato de cálcio ácido
[CaH_{0,4}(CH₃CH₂C(O)O)_{2,4}]

680 g de ácido propiônico e 590 g de propionato de cálcio foram adicionados em um vaso de 1 L agitado equipado com camisa, válvula de saída de fundo, agitador de âncora e criostato e aquecidos para 134°C até
10 que fosse obtida uma solução. A solução foi esfriada lentamente para 22°C, em cujo caso iniciou a cristalização. Após esfriamento, o sólido cristalizado foi obtido por centrifugação (470 g, dos quais 0,93% em peso de água). O sólido resultante que foi seco durante a noite a 50°C sob um vácuo de jato de água teve um teor de ácido propiônico de 13,86% em peso e teor de água de
15 0,42% em peso.

Processo de Produção B

Exemplo 5: Tripropionato de sódio [NaH₂(CH₃CH₂C(O)O)₃]

800 g de ácido propiônico, 450 g de propionato de sódio e 100 g de água foram adicionados em um vaso de 1 L agitado equipado com
20 camisa, válvula de saída de fundo, agitador de âncora e criostato e aquecidos para 50°C até que fosse obtida uma solução. A solução foi esfriada para 31°C e então semeada com 1 g de cristais de tripropionato de sódio. A mistura reacional foi esfriada para 22°C. Após esfriamento, o sólido cristalizado foi obtido por centrifugação (349 g, dos quais 2,18% em peso água). O sólido
25 resultante que foi seco durante a noite a 40°C sob um vácuo de jato de água teve um teor de ácido propiônico de 61,29% em peso e teor de água de 0,06% em peso.

Exemplo 6: Propionato de cálcio ácido
[CaH_{0,4}(CH₃CH₂C(O)O)_{2,4}]

750 g de ácido propiônico, 575,8 g de propionato de cálcio e 38,6 g de água foram adicionados em um vaso de 1 L agitado equipado com camisa, válvula de saída de fundo, agitador de âncora e criostato e aquecidos para 125°C até que fosse obtida uma solução. A solução foi esfriada para 112°C e então semeada com cristais de propionato de cálcio ácido. A mistura reacional foi esfriada para a temperatura ambiente, em cujo caso iniciou a cristalização a 109°C. Após esfriamento, o sólido cristalizado foi obtido por centrifugação. O sólido resultante (302,6 g) que foi seco a 75°C sob um vácuo de jato de água teve um teor de ácido propiônico de 13,73% em peso e teor de água de 0,05% em peso.

Exemplo 7: Propionato de cálcio ácido
 $[\text{CaH}_{0,4}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_{2,4}]$

621,2 g de ácido propiônico, 543 g de propionato de cálcio e 155,3 g de água foram adicionados em um vaso de 1 L agitado equipado com camisa, válvula de saída de fundo, agitador de âncora e criostato e aquecidos para 77°C até que fosse obtida uma solução. A solução foi esfriada para 70°C e então semeada com cristais de propionato de cálcio ácido. A mistura reacional foi esfriada para a temperatura ambiente, em cujo caso iniciou a cristalização a 65°C. Após esfriamento, o sólido cristalizado foi obtido por centrifugação (129,9 g, dos quais 1,61% em peso água). O sólido resultante seco a 75°C sob um vácuo de jato de água teve um teor de ácido propiônico de 13,89% em peso e teor de água de 0,01% em peso.

Análise de Estrutura por Raios-X

As estruturas cristalinas de compostos $[\text{CaH}_{0,4}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_{2,4}]$ (estrutura I) e $[\text{NaH}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_3]$ (estrutura II) obtidos dos exemplos de produção foram determinadas por processos diretos usando o programa SHELXTL. As posições corretas dos átomos de cálcio e de sódio foram derivadas do mapa E. Por subsequente refinamento “dos mínimos quadrados” (i.e. Processo dos Mínimos Quadrados) e cálculo

da densidade eletrônica diferencial, os átomos de não-hidrogênio residuais foram assinalados. Os átomos foram anisotropicamente refinados e os átomos de hidrogênio ajustados em posições idealizadas. Tabelas 4 e 5 aqui adiante sumarizam os resultados assim obtidos.

5

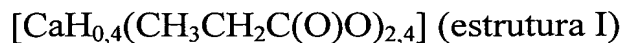


Tabela 4

Estrutura I	monoclínica
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a	15,8
b	13,6
c	16,8
α	90
β	114,31
γ	90
Volume	2802,2451
Z	4
Densidade (calculada)	
R1, wR2	0,091; 0,242

a, b, c = comprimento das bordas da célula unitária

α , β , γ = ângulos da célula unitária

Z = número de moléculas na célula unitária

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$$

A unidade assimétrica do cristal da estrutura I é mostrada em Fig.1 e compreende quatro frações de propionato de Ca e uma fração de ácido propiônico não modificada. Um íon cálcio está em uma posição especial e conta apenas 1/2. Coordenação dos íons cálcio não é muito simétrica. O hidrogênio do grupo OH forma uma ligação de hidrogênio no propionato adjacente. Se uma pluralidade de células unitárias for vista junta, é possível ver como o cristal é composto de duas camadas. Os grupos metila desenvolvem superfícies hidrofóbicas no topo e no fundo. No meio há uma camada possuindo interações iônicas. Em uma orientação, estruturas tubulares são formadas possuindo um núcleo polar e superfície hidrofóbica.

15



Tabela 5

Estrutura II	triclínica
Grupo espacial	P-1
a	6,8962
b	11,1333
c	17,0488
α	95,064
β	91,585
γ	100,971
Volume	1278,7
Z	2
Densidade (calculada)	
R1, wR2	0,2173; 0,5245

a, b, c = comprimento das bordas da célula unitária

α , β , γ = ângulos da célula unitária

Z = número de moléculas na célula unitária

$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c| Z / \Sigma |F_o|$

$wR2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$

5 A unidade assimétrica do cristal da estrutura II é mostrada em Fig.2 e compreende 2 frações de propionato de Na e 4 frações de ácido propiônico. Embora o fator R seja muito baixo a 0,22, a correção da estrutura é assumida sem qualquer restrição de ligação da invenção sendo aqui vista. Os cristais formam plaquetas que jazem ligeiramente torcidas umas sobre as outras, que pode explicar a resolução enfraquecida. Quando uma pluralidade de células unitárias é considerada, é notado que a estrutura tubular é aqui ainda mais pronunciada do que no caso da estrutura I.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo ácido propiônico na forma sólida e essencialmente pura, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um composto de acordo com a fórmula (I)



onde

M^{n+} é um cátion de metal alcalino ou um cátion de metal alcalino-terroso n-valente, n sendo igual a 1 ou 2; e

x é um número dentro da faixa de 0,25 a 5;

10 com a condição de que x não está dentro da faixa de 0,75 a 1,75 quando M^{n+} é potássio.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto de fórmula (I) está presente na forma cristalina.

15 3. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações, caracterizada pelo fato de possuir um conteúdo de água de no máximo 1% em peso baseado no peso total da composição.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações, caracterizada pelo fato de possuir um conteúdo de ácido propiônico dentro da faixa de 5 a 70% em peso, baseado no peso total da
20 composição.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações, caracterizada pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino.

6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que M^{n+} é sódio.

25 7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que x está dentro da faixa de 0,4 a 3.

8. Composição de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizada pelo fato de que, no difratograma de raios-X em pó, exibe picos de difração de raios-X pelo menos em 4 dos seguintes espaçamentos de

retículo cristalino d: 13,63; 13,13; 13,03; 11,09; 9,71; 9,59; 3,94; 2,84; 2,79 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]).

9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizada pelo fato de que, em uma temperatura de 61°C, determinada por calorimetria de varredura diferencial, exibe um ponto de transição de fase.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino-terroso.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que M^{n+} é cálcio.

12. Composição de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que x está dentro da faixa de 0,25 a 0,6.

13. Composição de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que, no difratograma de raios-X em pó exibe picos de difração em pelo menos em cinco dos seguintes espaçamentos de retículo cristalino d: 12,70; 9,42; 8,91; 8,16; 6,65; 6,38; 4,51; 4,26; 4,03; 3,81 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]).

14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizada pelo fato de que, em uma temperatura na faixa de 167 a 168°C, determinada por meio de calorimetria de varredura diferencial, exibe um ponto de transição de fase.

15. Processo para produzir uma composição compreendendo ácido propiônico na forma sólida e essencialmente pura, compreendendo pelo menos um composto de acordo com a fórmula (I)



onde

M^{n+} é um cátion de metal alcalino ou cátion de metal alcalino-terroso n-valente, n sendo igual a 1 ou 2; e

x é um número dentro da faixa de 0,25 a 5;

caracterizado pelo fato de que uma mistura homogênea é produzida a partir de propionato de metal alcalino terroso ou propionato de metal alcalino neutro e ácido propiônico em uma razão molar dentro da faixa de 1:0,25 a 1:5, com aquecimento, e a mistura homogênea é solidificada pelo menos em parte, e

o conteúdo de água da mistura homogênea é menor do que 1% em peso, baseado no peso total da mistura.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a mistura homogênea é solidificada pelo menos em parte por esfriamento e/ou evaporação, se apropriado na presença de cristais semente do composto de fórmula (I).

17. Processo de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino e a razão molar de propionato de metal alcalino neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está dentro da faixa de 1:0.4 a 1:3.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é sódio.

19. Processo de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino-terroso e a razão molar de propionato de metal alcalino-terroso neutro para ácido propiônico na mistura homogênea está dentro da faixa de 1:0.5 a 1:10.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é cálcio.

21. Processo para produzir uma composição compreendendo ácido propiônico na forma sólida e essencialmente pura, compreendendo pelo menos um composto de acordo com a fórmula (I)



onde

M^{n+} é um cátion de metal alcalino ou cátion de metal alcalino-terroso n-valente, n sendo igual a 1 ou 2; e

x é um número dentro da faixa de 0,25 a 5;

caracterizado pelo fato de que uma mistura homogênea é produzida a partir de propionato de metal alcalino terroso ou propionato de metal alcalino neutro e ácido propiônico em uma razão molar dentro da faixa de 1:0,25 a 1:5, com aquecimento, e a mistura homogênea é cristalizada,

o conteúdo de água da mistura homogênea está dentro da faixa de 1 a 15% em peso, baseado no peso total da mistura; e

a razão molar de propionato de metal alcalino terroso ou propionato de metal alcalino neutro para ácido propiônico na mistura homogênea não está dentro da faixa de 1:0,75 a 1:1,75 quando M^{n+} é potássio.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a mistura homogênea é cristalizada por esfriamento e/ou evaporação, se apropriado na presença de cristais semente do composto de fórmula (I).

23. Processo de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino e x está dentro da faixa de 1,8 a 2,2.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é sódio.

25. Processo de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é um metal alcalino-terroso e x está dentro da faixa de 0,25 a 0,6.

26. Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que M^{n+} é cálcio.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 26, caracterizado pelo fato de que o composto de fórmula (I) é obtido na forma cristalina.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 27, caracterizado pelo fato de que o composto de fórmula (I), se apropriado após uma etapa de secagem, é obtido na forma seca e possui um conteúdo de água de no máximo 1% em peso, baseado no peso total da composição.

29. Composição de fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1 na forma sólida e essencialmente pura, caracterizada pelo fato de ser obtível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 28.

30. Composição de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de ser obtível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 18, 21 ou 22, M^{n+} é sódio, x está dentro da faixa de 0,4 a 3, e a composição, no difratograma de raios-X em pó, exibe picos de difração pelo menos em quatro dos seguintes espaçamentos de retículo cristalino d: 13,63; 13,13; 13,03; 11,09; 9,71; 9,59; 3,94; 2,84; 2,79 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]) e/ou a composição, em uma temperatura de 61°C, determinada por meio de calorimetria de varredura diferencial, exibe um ponto de transição de fase; e a composição é obtida se apropriado em uma forma como definida nas reivindicações 27 e/ou 28.

31. Composição de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de ser obtível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15, 16, 19 a 22, 25 ou 26, M^{n+} é cálcio x está dentro da faixa de 0,25 a 0,6, e a composição, no difratograma de raios-X em pó exibe picos de difração de raios-X em pelo menos 5 dos seguintes espaçamentos de retículo cristalino d: 12,70; 9,42; 8,91; 8,16; 6,65; 6,38; 4,51; 4,26; 4,03; 3,81 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]) e/ou a composição, em uma temperatura dentro da faixa de 167 a 168°C, determinada por meio de calorimetria de varredura diferencial, exibe um ponto de transição de fase; e a composição é obtida se apropriado em uma forma de acordo com as

reivindicações 27 e/ou 28.

32. Uso de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de ser como aditivo de silagem, conservante, acidulante, suplemento de alimento, comida de animal ou aditivo de comida de animal para ração de animal.

33. Uso de uma composição obtenível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 28, caracterizado pelo fato de ser como aditivo de silagem, conservante, acidulante, suplemento de alimento, comida de animal ou aditivo de comida de animal para ração de animal.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO”

5 A invenção refere-se às composições contendo ácido propiônico em uma forma sólida e essencialmente pura, as citadas composições também contendo um composto de fórmula (I)



10 na qual M^{n+} representa um cátion de metal alcalino-terroso ou de metal alcalino de valência n, n sendo igual a 1 ou 2, e x representa um número entre 0,25 e 5, com a condição de que x não represente um número entre 0,75 e 1,75 quando M^{n+} representa potássio. A invenção também se refere a um processo para produzir tais composições contendo ácido propiônico, e ao uso de tais composições como agentes auxiliares de ensilagem, agentes de conservação, acidulantes, suplementos alimentícios, ração animal, ou aditivos de ração animal.