

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 646**

51 Int. Cl.:

C07C 53/06 (2006.01)

C07C 51/02 (2006.01)

A23K 1/16 (2006.01)

A23L 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2006 E 06724298 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1904431**

54 Título: **Preparación y uso de diformiato de sodio**

30 Prioridad:

20.02.2006 EP 06003445
13.04.2005 DE 102005017089

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

HEINZ, ROBERT;
MACHHAMMER, OTTO;
GROPP, STEFAN;
HAUK, ALEXANDER;
DIEBOLD, GERD;
LOHMANN, ANNA VALESKA;
FEUERSTEIN, DIETER;
RÜHLE, ROBERT y
SCHMITT, RÜDIGER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 646 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación y uso de diformiato de sodio

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de diformiato de sodio en forma sólida con un contenido alto de ácido fórmico, a su uso en piensos animales, como acidificante, conservante, aditivo de ensilado, fertilizante y promotor del crecimiento y del rendimiento, así como a aditivos de piensos animales que contienen el diformiato de sodio según la invención.

Los formiatos acidificados con ácido fórmico poseen una acción antimicrobiana y se usan, por ejemplo, para conservar y para acidificar sustancias vegetales y animales, tales como, por ejemplo, hierbas, productos hortícolas o carne, para el tratamiento de desechos biológicos o como aditivo para la alimentación animal.

En el sector de la alimentación animal se usan como compuestos de sodio generalmente mezclas de diformiato de sodio con hidrogenoformiato de trisodio o este último solo; véanse los documentos WO 96/35337 y WO 04/57977. En el documento WO 96/35337 se informa también del uso de diformiato de sodio, pero sin presentar ninguna indicación concreta sobre la preparación de este compuesto.

En general, para el uso de hidrogenoformiatos es deseable un contenido lo más alto posible de aniones formiato como uno de los componentes activos. Desde un punto de vista económico es especialmente ventajoso que este contenido elevado de aniones formiato esté acompañado de una proporción lo más alta posible de ácido fórmico, dado que este ofrece simultáneamente un efecto acidificante. Desde estos puntos de vista, el uso de formiato de sodio acidificado con ácido fórmico es particularmente adecuado, dado que en el mismo, en comparación con el hidrogenotetraformiato de trisodio, así como frente a formiato de potasio acidificado con ácido fórmico, está presente en cada caso un contenido teórico superior tanto de iones formiato como también de ácido fórmico. Ambos valores son, en el caso de diformiato de amonio, de hecho, más adecuados, pero se trata, a este respecto, de un compuesto inestable.

Como tales, los formiatos en forma sólida acidificados con ácido fórmico y su preparación son conocidos desde hace tiempo, por ejemplo por Gmelin en el manual Handbuch der anorganischen Chemie, 8ª edición, número 21, páginas 816 a 819, 836 a 841 y 848 a 857, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1928, así como el número 22, páginas 919 a 921, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1937. Según estos documentos se pueden obtener en principio mediante disolución de formiato de potasio o formiato de sodio en ácido fórmico y posterior enfriamiento los formiatos ácidos diformiato de potasio y diformiato de sodio. Además del diformiato de sodio existe la forma cristalina más estable hidrogenoformiato de trisodio. No obstante, debe indicarse que especialmente el diformiato de sodio en forma cristalina seca solo puede obtenerse de forma complicada y además es relativamente inestable. Los datos del manual de Gmelin obligan a considerar que los productos descritos en dicho documento no son diformiato de sodio puro.

El documento EP 0 824 511 B1 describe un procedimiento de preparación de productos que contienen disales de ácido fórmico. A este respecto, se mezclan determinados formiatos, hidróxidos, (bi)carbonatos de metales alcalinos o de amonio o amoniaco a de 40 °C a 100 °C con ácido fórmico, que presenta un contenido de al menos el 50 %. La mezcla, a continuación, se enfría y las disales se obtienen mediante filtración. De hecho, la preparación de formiato de potasio acidificado con ácido fórmico, así como mezclas de formiato de sodio acidificado con ácido fórmico con hidrogenotetraformiato de trisodio descritas de forma ejemplar no enseñan, en cambio, la preparación de diformiato de sodio puro sólido. Así, ciertamente, las temperaturas y los límites de concentración indicados para el procedimiento para las soluciones (acuosas) de formiato de potasio o de sodio que se van a usar permiten solo la preparación de diformiato de potasio, dado que las soluciones (acuosas) de formiato de sodio, debido a su límite de solubilidad más reducido con respecto al formiato de potasio, no se pueden producir en las concentraciones indicadas. Correspondientemente, se obtiene de hecho diformiato de potasio, el diformiato de sodio se encuentra, no obstante, exclusivamente en mezcla con hidrogenotetraformiato de trisodio.

El documento WO 03/040078 describe un procedimiento de preparación de formiatos acidificados con ácido fórmico en el que se hace reaccionar éster metílico del ácido fórmico con agua y un compuesto básico con un valor de pK_a del ácido correspondiente de la etapa de disociación correspondiente ≥ 3 , medido a 25 °C en solución acuosa, se separa el metanol formado y, opcionalmente, se ajusta el contenido de ácido deseado mediante la adición de ácido fórmico.

E. Groschuff describe en Chemische Berichte, volumen 34, N° 147, 1903, páginas 1783 a 1795 formiatos de alquilo neutros y ácidos y estudios sobre la solubilidad de las sales.

El documento WO 96/35657 describe un procedimiento de preparación de disales de aminoácido en el que se mezclan formiato de K, Na, C_s o NH_4 , hidróxido de K, Na o C_s , carbonato o bicarbonato de K, Na, C_s o NH_3 , a de 40 a 100 °C con ácido fórmico, la mezcla se enfría y se centrifuga.

El manual de Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8ª edición, "Kalium", 1938, páginas 919 a 949 describe sales de potasio del ácido fórmico.

5 El documento de patente alemán DE 42 40 17 (del 14-01-1926) enseña la preparación de formiatos de sodio acidificados con ácido fórmico con un contenido de ácido diferente mediante incorporación de formiato de sodio en ácido fórmico acuoso. Los cristales que se producen a este respecto se obtienen mediante enfriamiento de la solución a temperatura ambiente. Dependiendo del contenido de agua del ácido fórmico debe poder obtenerse además de hidrogenoformiato de trisodio y mezclas de hidrogenoformiato de trisodio con diformiato de sodio presuntamente también diformiato de sodio. Este último debe obtenerse, según el procedimiento del documento DE 424017, cuando el ácido fórmico usado presenta un contenido superior al 50 %, por ejemplo del 80 % como en el ejemplo 2. Algunos ensayos del inventor dan como resultado, no obstante, que no puede obtenerse en las condiciones mencionadas en el documento DE 424017 diformiato de sodio en forma cristalina pura. Más bien, con este modo de procedimiento se obtiene una mezcla con hidrogenoformiato de trisodio cuyo contenido de ácido fórmico es claramente inferior al valor teórico esperado para diformiato de sodio puro del 40,36 % en peso, con respecto al peso seco total.

En consecuencia, la preparación de diformiato de sodio sólido con un contenido de ácido fórmico de al menos el 35 % en peso en forma pura, estable y seca no es posible hasta la fecha.

15 Una estabilidad suficiente de formiato de sodio acidificado con ácido fórmico en forma sólida es tanto con respecto a la manipulación como al almacenamiento, como también con respecto a la preparación, de gran importancia. Especialmente, la liberación que tiene lugar en una medida superior del ácido fórmico contenido en el formiato de sodio acidificado con ácido fórmico no es deseable debido a su acción corrosiva.

20 En el sector de la alimentación animal, el diformiato de sodio ofrece la ventaja de que el oligoelemento sodio no debe añadirse por separado, como se acostumbra, en forma de NaCl, sino que este representa ya como tal una fuente de sodio. Mediante el alto contenido en ácido fórmico en diformiato de sodio, por ejemplo frente al hidrogenotetraformiato de trisodio, el contenido de iones sodio está limitado. Un contenido reducido o limitado de cationes, por ejemplo también de iones potasio, es, en este aspecto, deseable, ya que este último especialmente en el caso de monogástricos y especialmente en el caso de aves de corral tiene como consecuencia una asimilación de líquidos aumentada (aumento de la bebida) y, con ello, una dilución de los excrementos de los animales, es decir, pueden mostrar un efecto diurético.

25 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento de preparación de diformiato de sodio en forma sólida y con una pureza elevada, es decir, especialmente con un alto contenido de ácido fórmico. El procedimiento según la invención debería posibilitar especialmente la preparación de un diformiato de sodio en forma comparativamente estable y seca y, con ello, abrir una vía para una producción a gran escala.

Este objetivo se logra, sorprendentemente, cristalizando el compuesto objetivo a partir de una mezcla de formiato de sodio con un exceso molar superior a una vez y media de ácido fórmico concentrado o acuoso manteniendo una relación molar de ácido fórmico con respecto al agua de al menos 1,1 : 1.

35 Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento de preparación de diformiato de sodio en forma sólida con un contenido de ácido fórmico de al menos el 35 % en peso, con respecto al peso total del diformiato de sodio, en el que se prepara a temperatura elevada a partir de formiato de sodio y ácido fórmico acuoso o concentrado con un contenido de ácido fórmico de al menos el 74 % una mezcla homogénea que presenta una relación molar de HCOOH con respecto a Na[HCOO] superior a 1,5 : 1 y una relación molar de ácido fórmico con respecto al agua de al menos 1,1 : 1, la mezcla se enfría y la fase sólida se separa del licor madre.

40 Otro objeto de la invención es diformiato de sodio en forma sólida seca con un contenido de ácido fórmico de al menos el 38 % en peso, con respecto al peso total del formiato de sodio, que, en el difractograma en polvo de rayos X, muestra reflexiones de difracción en al menos 6 de las distancias interreticulares d siguientes: 8,99; 7,40; 6,69; 5,12; 4,37; 3,83; 3,40; 3,10; 2,98; 2,94; 2,90 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]).

45 Otro objeto de la invención es el uso de diformiato de sodio, tal como se ha definido anteriormente, como aditivo de piensos para piensos animales, especialmente para piensos de monogástricos y especialmente para piensos animales para cerdos y/o aves de corral.

Otro objeto de la invención es el uso de diformiato de sodio, tal como se ha definido anteriormente, como acidificante.

50 Otro objeto de la invención es un aditivo de piensos sólido que contiene un compuesto tal como se ha definido anteriormente, que esté esencialmente exento de iones potasio.

55 El procedimiento según la invención posibilita, en primer lugar, la preparación de diformiato de sodio en forma sólida seca con un contenido de ácido fórmico de al menos el 35 % en peso, a menudo al menos el 36 % en peso, particularmente de al menos el 37 % en peso, especialmente de al menos el 38 % en peso, muy especialmente de al menos el 39 % en peso y aún más especialmente de al menos el 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del diformiato de sodio.

Por una mezcla homogénea, en el contexto de la presente invención, se entiende una solución acuosa transparente de ácido fórmico en la que la cantidad total contenida en la solución de formiato de sodio está presente en forma disuelta. Dado el caso, esta mezcla homogénea producida según la invención contiene cristales de diformiato de sodio con el fin de tener presentes semillas de cristalización, tal como se describe en detalle más adelante. En este aspecto, la expresión usada en el presente documento "mezcla homogénea" comprende no solo el ácido fórmico y la solución acuosa que contiene formiato de sodio disuelto, sino también los cristales de diformiato de sodio dado el caso usados.

Las sustancias de partida que se usan en la presente invención formiato de sodio y ácido fórmico están comercialmente disponibles y pueden usarse como tales sin tratamiento previo.

El formiato de sodio presente como sólido a temperatura ambiente puede usarse, por ejemplo, como formiato de sodio técnico. También en la preparación de polioles como producto de desecho, el formiato de sodio generado es adecuado para su uso en la presente invención. Generalmente, se usa un formiato de sodio cuyo contenido de $\text{Na}[\text{HCOO}]$ sea al menos el 97 % en peso, con respecto al peso total de la fuente de formiato de sodio usada. Preferentemente se usa un formiato de sodio que contenga menos del 0,1 % en peso y particularmente menos del 0,05 % en peso, en cada caso con respecto al contenido total de la fuente de formiato de sodio usada, de iones potasio.

También es posible producir el formiato de sodio previsto para la reacción con el ácido fórmico in situ, por ejemplo mediante reacción de hidróxido, carbonato o hidrogenocarbonato de sodio con ácido fórmico en solución acuosa concentrada, mediante reacción de monóxido de carbono con hidróxido de sodio líquido o mediante reacción de formiato de metilo con hidróxido de sodio. En esta variante se puede proceder, por ejemplo, disolviendo NaOH sólido o una solución acuosa concentrada del mismo, dado el caso con enfriamiento y/o agitación, en ácido fórmico concentrado. A este respecto, las relaciones de las sustancias de partida se pueden elegir directamente de modo ventajoso de forma que los componentes ácido fórmico, formiato de sodio y agua se encuentren en la mezcla resultante ya en las relaciones molares necesarias indicadas anteriormente. De otro modo, es generalmente necesaria una neutralización del ácido fórmico en exceso y/o una reducción del contenido de agua de la mezcla mediante procedimientos habituales conocidos por el experto, por ejemplo mediante evaporación, extracción, destilación y similares. Además, pueden seguirse en esta variante los datos indicados para la realización general del procedimiento.

Según la invención, se usa una solución acuosa de ácido fórmico con un contenido de ácido fórmico de al menos el 74 % en peso o un ácido fórmico concentrado. Por ácido fórmico concentrado el experto entiende una solución de ácido fórmico con un contenido de ácido fórmico del 94 % en peso o superior, es decir, con un contenido de agua residual inferior al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la solución de ácido fórmico. Como ácido fórmico acuoso se considera una solución de ácido fórmico en agua con un contenido de ácido fórmico inferior al 94 % en peso, con respecto al peso total de la solución acuosa de ácido fórmico. La solución acuosa de ácido fórmico usada presenta preferentemente una concentración de al menos el 75 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso y de modo particularmente preferente del 90 % en peso. De modo muy particularmente preferente se usa ácido fórmico concentrado con un contenido de ácido fórmico de al menos el 94 % en peso. La concentración del ácido fórmico o de la solución de ácido fórmico no excede preferentemente el 99 % en peso y se encuentra de modo particularmente preferente en el intervalo del 80 al 99 % en peso y especialmente en el intervalo del 94 al 98 % en peso.

Preferentemente, el ácido fórmico concentrado o acuso se usa en una cantidad de al menos 1,6 moles, particularmente de al menos 1,8 moles y especialmente de al menos 2,0 moles de HCOOH por mol de $\text{Na}[\text{HCOO}]$. Preferentemente la relación molar usada de $\text{HCOOH} : \text{Na}[\text{HCOO}]$ se encuentra en el intervalo de 1,6 : 1 a 3 : 1 y particularmente en el intervalo de 1,8 : 1 a 2,5 : 1.

Además, se usan las sustancias de partida correspondientes preferentemente en cantidades tales que la relación molar de $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ en la mezcla homogénea sea al menos 1,5 : 1 y de modo particularmente preferente de 1,8 : 1; de modo muy particularmente preferente se encuentra en el intervalo de 1,5 : 1 a 10 : 1 y particularmente en el intervalo de 1,8 : 1 a 6,1 : 1.

La secuencia de uso de las sustancias de partida es de importancia secundaria. Preferentemente el mezclado se realiza de modo que se obtenga una mezcla líquida homogénea de las sustancias de partida en la relación molar que se va a mantener. Según la invención, la mezcla homogénea se prepara a temperatura aumentada. Por ello se entiende generalmente temperaturas de al menos 30 °C, particularmente de al menos 40 °C y especialmente de al menos 50 °C. La preparación de una mezcla homogénea de este tipo puede realizarse con modos de procedimiento conocidos por el experto, por ejemplo mediante mezclado, agitación o disolución usando temperatura aumentada o mediante un uso combinado de estos procedimientos.

Para la realización del procedimiento según la invención se procede generalmente de modo que se tenga presencia de una solución acuosa o concentrada, preferentemente concentrada del ácido fórmico. A esta solución de ácido fórmico se añade el formiato de sodio en forma sólida o en forma de una solución o suspensión acuosa. La adición puede realizarse en porciones, por ejemplo en 2, 3, 4 o más porciones individuales, que se añaden a la mezcla con

una distancia temporal dada una con respecto a otra, o en continuo, es decir, con una velocidad constante, decreciente o creciente. Durante la adición se produce generalmente un aumento de temperatura, de modo que dado el caso no es necesario un calentamiento adicional. Habitualmente, la temperatura de la mezcla, por ejemplo mediante la adaptación de la velocidad de adición y/o enfriamiento o calentamiento de la mezcla y/o de la solución o suspensión añadida, se ajusta de modo que en la mezcla se observe una temperatura en el intervalo de 30 °C a 80 °C y particularmente de 40 °C a 70 °C. Preferentemente, la temperatura de la mezcla no es superior a 65 °C. Es esencial según la invención que la cristalización se realice a partir de una solución acuosa. A esta pueden añadirse, como se explica con más detalle más adelante, ya antes del comienzo de la cristalización gérmenes cristalinos.

Durante la adición del formiato de sodio se agita la solución o suspensión ventajosamente, por ejemplo mediante agitación. La agitación se continúa después de finalizar la adición al menos hasta obtener una mezcla homogénea, en general hasta el final o la interrupción de la cristalización.

Según la invención, el mezclado de las sustancias de partida se lleva a cabo en todos los reactores, calderas, matraces, recipientes y otros aparatos usados habitualmente para fines de producción de una mezcla líquida homogénea, especialmente recipientes con agitación con superficies de intercambio de calor interiores. Estos son conocidos por el experto. Para evitar efectos de corrosión, por ejemplo en reactores o calderas de acero, es ventajoso que las superficies y paredes que entran en contacto con el ácido fórmico estén recubiertas con una capa de protección resistente a ácidos, por ejemplo con Teflon®, o que estén revestidas con aceros muy aleados especialmente resistentes a ácidos.

A continuación, la mezcla, preferentemente con agitación continua, se lleva a cristalización. Esta puede provocarse, por ejemplo, mediante evaporación parcial o mediante enfriamiento, preferentemente mediante enfriamiento. Si la cristalización se provoca o se inicia o se acelera mediante una evaporación controlada de la fase líquida, preferentemente al vacío, se asegura generalmente que las relaciones molares de los componentes en la mezcla homogénea al comienzo y durante la cristalización se encuentran dentro de los intervalos especificados. Dado el caso, puede desplazarse a este respecto, no obstante, la relación HCOOH con respecto a H₂O en el transcurso de la cristalización a relaciones molares más altas que en la solución de partida. Si se provoca la cristalización mediante enfriamiento, se realiza esta preferentemente despacio, preferentemente en un periodo de una a varias horas, por ejemplo hasta 24 o hasta 12 h, particularmente de 1 a 15 h, especialmente de 2 a 10 h, más especialmente de 3 a 10 h y muy especialmente de 4 a 8 h. A este respecto, cristaliza el diformiato de sodio. Se ha demostrado que es ventajoso que el enfriamiento se realice con una velocidad de enfriamiento en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 K/h y particularmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 K/h, por ejemplo aproximadamente 5 a 15 K/h. Para lograr una cristalización amplia del compuesto objetivo es ventajoso enfriar la mezcla de reacción en el periodo de tiempo mencionado a una temperatura inferior a 30 °C, por ejemplo aproximadamente 25, 20, 15 o 10 °C o menos, particularmente menos de 20 °C, por ejemplo aproximadamente 18 °C o menos o 16 °C o menos. A este respecto, no se baja por debajo de una temperatura de 0 °C, particularmente de 5 °C, especialmente de 10 °C y muy especialmente de 15 °C.

Se ha demostrado que es ventajoso, después de comenzar la formación de cristales, disolver los gérmenes cristalinos o cristales pequeños formados en primer lugar mediante calentamiento, por ejemplo a una temperatura de como máximo 65 °C, particularmente en el intervalo de 25 °C a 50 °C y dejar iniciar de nuevo el proceso de cristalización, a continuación, mediante un nuevo enfriamiento, dado el caso ralentizado. En este nuevo enfriamiento la velocidad se encuentra habitualmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 K/h, por ejemplo de aproximadamente 1 a 15 K/h, especialmente de aproximadamente 2 a 15 K/h, especialmente de aproximadamente 5 a 10 K/h y preferentemente en como máximo 25 K/h. La temperatura de cristalización se encuentra en los intervalos mencionados anteriormente.

Además, puede ser ventajoso añadir a la mezcla cristales de diformiato de sodio ya presentes, por ejemplo producidos previamente mediante el procedimiento según la invención, para impulsar el proceso de cristalización, es decir, con el fin de tener presencia de las denominadas "semillas de cristalización". Los cristales de este tipo pueden añadirse en forma seca o húmeda, suspendidos en una fase líquida, por ejemplo acuosa o de ácido fórmico, o en una combinación de estas formas. A este respecto, la adición se realiza generalmente por encima de una temperatura que conduzca a una formación de cristales, no obstante por debajo de una temperatura en la que esté presente una solución homogénea. La temperatura de la mezcla de reacción se encuentra por debajo, a este respecto, en la adición de cristales, generalmente, de 65 °C y preferentemente se encuentra en el intervalo de 25 a 50 °C. El proceso de cristalización puede realizarse, tal como se ha descrito anteriormente, con una velocidad de enfriamiento en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 K/h, por ejemplo de aproximadamente 1 a 15 K/h, particularmente de aproximadamente 2 a 15 K/h y especialmente de aproximadamente 5 a 10 K/h. La temperatura de cristalización se encuentra en los intervalos mencionados anteriormente.

Al finalizar la cristalización se separa el producto sólido obtenido del licor madre. La separación de la fase sólida del licor madre puede realizarse mediante procedimientos habituales para ello conocidos por el experto, por ejemplo filtración o centrifugación, preferentemente mediante centrifugación, particularmente usando centrifugas de empuje o centrifugas con rasqueta. En esta separación se elimina el licor madre a menudo en una medida tal que la fase sólida separada presente un contenido de agua en el intervalo del 2 al 0,2 % en peso, particularmente en el intervalo del 1,5 al 0,4 % en peso y especialmente en el intervalo del 1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso

total de la fase sólida separada. Además, se elimina el licor madre a menudo en una medida tal que la fase sólida separada presente un contenido de ácido fórmico en el intervalo del 40,5 al 43,5 % en peso, particularmente en el intervalo del 41 al 43 % en peso y especialmente en el intervalo del 41 al 42,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la fase sólida separada.

5 Habitualmente, el producto húmedo obtenido de este modo se seca a continuación mediante un procedimiento de secado, por ejemplo mediante vacío y/o calentamiento moderado. Las secadoras y los procedimientos de secado usados para ello son conocidos de por sí por el experto y se describen, por ejemplo, por K. Kröll, Trockner und Trocknungsverfahren, 2ª edición., Springer Verlag, Berlín 1978. A este respecto, no obstante, debe tenerse en cuenta la volatilidad relativamente alta del ácido fórmico contenido en el producto, así como la estabilidad a altas temperaturas limitada del producto. Es generalmente necesario, por lo tanto, controlar las condiciones de secado en un intervalo de parámetros relativamente estrecho, tal como se expone con detalle más adelante.

10 Como alternativa o adicionalmente, pueden añadirse al producto húmedo o al material seco, o este puede mezclarse con, secantes. Esto es un modo de proceder habitual para mejorar particularmente la fluidez del producto obtenido. Para ello son adecuados, por ejemplo, secantes tales como ácido silícico, por ejemplo las marcas Sipernat de la empresa Degusta, sales inorgánicas de metales alcalinas y alcalinotérreas, por ejemplo sulfatos, carbonatos, silicatos o fosfatos de Mg, Ca, Zn, Na, K; además de agentes de tamponado inorgánicos tales como hidrogenofosfatos de metales alcalinos, particularmente hidrogenofosfatos de sodio y potasio, por ejemplo K_2HPO_4 , KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 .

20 Durante el secado el producto se remueve ventajosamente en la secadora. Esto puede realizarse particularmente mediante elementos mecánicos, por ejemplo paletas mezcladoras o mediante una corriente de aire, por ejemplo un lecho turbulento habitual. Aparatos de secado o secadoras particularmente adecuadas son, por ejemplo, secadoras de contacto, secadoras de lecho turbulento y secadoras por radiación, dado el caso pueden usarse secadoras por pulverización. Son especialmente adecuadas secadoras de paletas, en el caso del secado a presión reducida especialmente secadoras de paletas al vacío, o secadoras convectivas equipadas con paletas mezcladoras, por ejemplo de la empresa Forberg.

25 Preferentemente, la fase sólida separada del licor madre se seca a una temperatura del producto no superior a 60 °C, particularmente no superior a 55 °C y especialmente no superior a 50 °C.

30 Preferentemente, la fase sólida separada del licor madre se seca a una presión de como máximo 10^5 Pa. En caso de un secado a presión reducida, esta es preferentemente como máximo de 10^4 Pa y de modo particularmente preferente de como máximo $6 \cdot 10^3$ Pa, por ejemplo en el intervalo de $1 \cdot 10^3$ Pa a $6 \cdot 10^3$ Pa. Se logran resultados particularmente ventajosos mediante un secado al vacío a una presión inferior a $4 \cdot 10^3$ Pa, por ejemplo en el intervalo de $1 \cdot 10^3$ Pa a $3,5 \cdot 10^3$ Pa.

35 En una forma de realización preferente se realiza un secado por medio de secado de contacto a una temperatura de pared de como máximo 100 °C, de modo particularmente preferente de como máximo 80 °C y de modo particularmente preferente de como máximo 65 °C. A este respecto, los vapores se pueden eliminar mediante una corriente de gas de arrastre, por ejemplo de aire o de nitrógeno. Al usar una corriente de gas de arrastre de este tipo se deja fluir habitualmente por hora cantidades de gas a través del aparato de secado tales que correspondan aproximadamente al orden de magnitud del volumen del aparato de secado correspondiente. De modo particularmente preferente se lleva a cabo el secado de contacto a una presión en el intervalo de $2 \cdot 10^3$ Pa hasta 40 aproximadamente la presión normal, por ejemplo, en el intervalo de $2 \cdot 10^3$ Pa a $1 \cdot 10^4$ Pa.

45 En otra forma de realización preferente se realiza un secado mediante secado convectivo a una temperatura de entrada del gas vehículo en el intervalo de 20 a 120 °C, preferentemente en el intervalo de 50 a 100 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo de 60 a 90 °C. Como gas vehículo son adecuados, por ejemplo, aire o nitrógeno. La corriente de gas vehículo puede conducirse de un modo realizado en línea recta o en forma circular a través del aparato de secado. Dado el caso el gas vehículo se somete antes del proceso de secado a un acondicionamiento (presecado); uno de este tipo puede acoplarse, por supuesto, también después del proceso de secado, de modo que el gas secado de este modo, por ejemplo mediante condensación o adsorción pueda usarse de nuevo como gas vehículo para el secado del producto. Habitualmente se deja fluir por hora una cantidad tal de gas a través del aparato de secado que este corresponda aproximadamente a de 100 veces a 1000 veces el volumen del aparato de secado correspondiente.

50 El contenido de agua remanente en el producto después del secado (contenido de agua residual) es generalmente no superior al 0,5 % en peso y se encuentra habitualmente en el intervalo de aproximadamente el 0,5 al 0,01 % en peso, preferentemente a como máximo el 0,3 % en peso, más preferentemente como máximo el 0,2 % en peso, de modo particularmente preferente como máximo el 0,15 % en peso y de modo muy particularmente preferente del 0,1 % en peso, con respecto al peso total, determinado mediante valoración oxidimétrica según Karl Fischer (por ejemplo se describe por Wiland, Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration, Darmstadt, GIT, 1985).

55 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en continuo, por lotes o de modo semidiscontinuo. A este respecto, el diformiato de sodio se obtiene en forma sólida seca tal como se ha descrito, pudiéndose usar de nuevo

ventajosamente el licor madre totalmente o parcialmente para la preparación de la mezcla de partida o para adaptar las relaciones molares de concentración en la corriente de educto. El licor madre puede neutralizarse después de la separación de los cristales, por ejemplo con lejía de sodio, dando como resultado esencialmente una solución de formiato de sodio, que dado el caso puede evaporarse o llevarse de nuevo a cristalización.

- 5 El diformiato de sodio en forma sólida seca se obtiene mediante el procedimiento según la invención con una pureza elevada y present, por lo tanto, un contenido de ácido fórmico elevado, generalmente de al menos el 35 % en peso, a menudo de al menos el 36 % en peso, particularmente de al menos el 37 % en peso, especialmente de al menos el 38 % en peso, muy especialmente de al menos el 39 % en peso y aún más especialmente de al menos el 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del diformiato de sodio. Generalmente, el contenido de ácido fórmico en el diformiato de sodio según la invención no es superior al 41 % en peso y particularmente no es superior al 40,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total. El contenido se encuentra especialmente en el intervalo del 38 al 41 % en peso, más especialmente en el intervalo del 39 al 41 % en peso y muy especialmente en el intervalo del 39 al 40,5 % en peso o en el intervalo del 40 al 41 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del diformiato de sodio obtenido.
- 10
- 15 En este punto y en adelante se usa la expresión peso total del diformiato de sodio como sinónimo de la expresión peso seco total. El peso seco total se entiende como el peso del diformiato de sodio que se obtiene mediante secado del producto por debajo de su temperatura de descomposición, por ejemplo mediante secado en un periodo de tiempo de 1 h a una temperatura de 35 °C y una presión de 50 hPa. El contenido de ácido fórmico en el producto seco puede determinarse de un modo habitual, por ejemplo mediante valoración del ácido fórmico con una base.
- 20 Está presente de forma natural también un contenido alto de iones formiato en el producto seco.

El diformiato de sodio producido según la invención se obtiene normalmente en forma cristalina. Se acepta que corresponde esencialmente o totalmente a la fórmula $\text{Na}[\text{HCOO}] \cdot \text{HCOOH}$, lo que no obstante no debe entenderse como una limitación de la invención. A aproximadamente 65 °C se observa mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial, calorimetría diferencial dinámica) un punto de transición de fase. La modificación cristalina del formiato de sodio obtenida según la invención puede evaluarse, por ejemplo, mediante difracción de rayos X de ángulo ancho. Las modificaciones no deseadas, por ejemplo hidrogenotetraformiato de trisodio, pueden detectarse cualitativamente también según los mismos procedimientos. Los datos de reflexiones de difracción de rayos X se obtienen en la presente solicitud en forma de distancias interreticulares d [Å] independientes de la longitud de onda de la radiación de rayos X usada, que se pueden calcular a partir del ángulo de difracción medido por medio de la ecuación de Bragg.

25

30

Generalmente, el difratograma de rayos X en polvo del diformiato de sodio según la invención presenta todas las reflexiones de difracción características de la estructura cristalina especial. En función del grado de cristalinidad y de la texturización de los cristales obtenidos puede producirse, no obstante, un debilitamiento de la intensidad de las reflexiones de difracción en el difractograma de rayos X en polvo, que puede ser tan amplia que no puedan detectarse más reflexiones de difracción con intensidad debilitada individuales en el difractograma de rayos X en polvo. Las reflexiones de difracción con intensidad debilitada individuales pueden, por lo tanto, estar ausentes o la relación de intensidad en el difractograma de rayos X en polvo puede estar alterada. La presencia de todas las reflexiones de difracción indicadas en cada caso en el difractograma de rayos X en polvo es un indicio de que se trata de compuestos con una cristalinidad particularmente alta. El experto entiende que el diformiato de sodio según la invención, además de las reflexiones de difracción características indicadas en cada caso puede presentar otras reflexiones de difracción. Además, las mezclas del diformiato de sodio según la invención con otros compuestos cristalinos presentan generalmenete reflexiones de difracción adicionales.

35

40

El difractograma de rayos X en polvo del diformiato de sodio según la invención está caracterizado habitualmente por reflexiones de difracción en al menos 6, particularmente al menos 8 y especialmente al menos 10 distancias interreticulares seleccionadas de $d = 8,99; 7,40; 6,69; 5,12; 4,37; 3,83; 3,40; 3,10; 2,98; 2,94; 2,90$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). Otras reflexiones de difracción se observan a menudo a distancias interreticulares siguientes: $d = 8,01; 4,89; 3,97; 3,50; 3,35; 3,25; 3,02; 2,83; 2,69; 2,44; 2,22$ y/o $2,16$ [Å] ($\pm 0,04$ [Å]). El experto entiende que distancias interreticulares que se encuentran muy cerca entre sí pueden solaparse entre sí en el difractograma de rayos X en polvo. Las intensidades relativas típicas obtenidas en el difractograma de rayos X en polvo se enumeran en la tabla 1.

45

50

Tabla 1

Reflexiones de difracción	d ($\pm 0,04$) [Å]	I_{rel} [%]
1	8,99	100
2	8,01	14,4

(continuación)

Reflexiones de difracción	d ($\pm 0,04$) [Å]	I _{rel} [%]
3	7,40	23,2
4	6,69	91,4
5	5,12	26,2
6	4,89	17,5
7	4,37	21,6
8	3,97	11,7
9	3,83	43,6
10	3,50	18,3
11	3,40	29
12	3,35	16
13	3,25	19,9
14	3,10	39,1
15	3,02	19,9
16	2,98	49,7
17	2,94	48
18	2,90	31,5
19	2,83	18,8
20	2,69	16,7
21	2,44	16,7
22	2,20	16
23	2,16	16,7

5 El diformiato de sodio producido según la invención se obtiene generalmente con una pureza tal que la relación molar de los componentes formiato de sodio y ácido fórmico se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,9 : 1 a 1,1 : 1 y particularmente en el intervalo de 0,95 : 1 a 1,05 : 1 y especialmente corresponde a aproximadamente 1 : 1. La proporción de diformiato de sodio en el producto sólido obtenido es habitualmente al menos el 97 % en peso, particularmente al menos el 98 % en peso y especialmente al menos el 99 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del producto sólido. Como componentes adicionales, el producto, debido a la humedad residual o
10 humedad residual cristalizada, contiene generalmente hasta el 1,5 % en peso de ácido fórmico, hasta el 1,5 % en peso de formiato de sodio y hasta el 0,5 % en peso de agua, en cada caso con respecto al peso total del producto.

15 El diformiato de sodio producido según la invención se caracteriza por una higroscopicidad comparativamente reducida, particularmente en comparación con el hidrogenotetraformiato de trisodio. Además, el diformiato de sodio obtenido según la invención es lo suficientemente estable como para garantizar una manipulación y un procesamiento (posterior) no problemático. Además, el contenido en iones potasio del diformiato de sodio según la invención es generalmente como máximo de 1000 ppm y particularmente como máximo de 500 ppm, en cada caso con respecto al peso total. Según la preparación, el contenido de cloruro en el diformiato de sodio según la invención es generalmente inferior a 1500 ppm y particularmente inferior a 1000 ppm, en cada caso con respecto al peso total.

20 El procedimiento de preparación según la invención de diformiato de sodio sólido seco en forma cristalina, pura y estable posibilita en primer lugar una transferibilidad de las condiciones de producción a una medida a gran escala.

Según los fines de uso deseados puede tratarse posteriormente el diformiato de sodio producido según la invención, particularmente puede producirse polvo de determinado tamaño de partícula, recubrirse la partícula producida con un revestimiento y/o producirse mezclas con aditivos adicionales. Como ejemplos del revestimiento o de materiales

de recubrimiento pueden mencionarse aceites tales como aceite de soja, grasas y ácidos grasos tales como ácido palmítico o esteárico o revestimientos poliméricos, por ejemplo polialquilenos o derivados de los mismos. Aditivos habituales son particularmente coadyuvantes de la fluidez y secantes tales como los mencionados anteriormente, por ejemplo ácido silícico, etc. Los procedimientos habituales para el recubrimiento, así como los aditivos considerados a este respecto son básicamente conocidos por el experto en el campo correspondiente, véase, por ejemplo el documento DE 102 31 891 A1.

El producto sólido obtenido puede triturarse antes y/o después de la etapa de secado, por ejemplo mediante morteros, aparatos de corte, prensas agujereadas y carros de rodillos, aglomerarse, por ejemplo mediante mezcladoras, y/o compactarse, por ejemplo mediante prensas y compactadores. Los aparatos usados para una trituración de este tipo son conocidos por el experto.

En una forma de realización preferente el diformiato de sodio según la invención se encuentra en forma sólida como polvo de cristalizado o como granulado o compactado. Según las exigencias de uso técnico, el polvo, los granulados o los compactados presentan un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 μm a 10.000 μm , particularmente de 10 μm a 5000 μm y especialmente de 100 μm a 2500 μm .

El diformiato de sodio según la invención en forma sólida o en preparaciones que lo contienen es adecuado para su uso en piensos para animales (piensos animales), particularmente como suplemento para piensos en forma de aditivos de piensos y especialmente como suplemento de premezclas para piensos animales. Las premezclas son mezclas que contienen generalmente sustancias minerales, vitaminas, aminoácidos, oligoelementos, así como, dado el caso, enzimas. Los piensos animales y los aditivos para piensos que contienen diformiato de sodio según la invención son particularmente adecuados para monogástricos tales como cerdos, especialmente lechones, cerdas de cría y cerdos de engorde, así como aves de corral, especialmente pollos de engorde, gallinas ponedoras, pavos, patos, gansos, codornices, faisanes y avestruces.

En función de las sustancias o aditivos habituales en el pienso o aditivo de piensos, el contenido del diformiato de sodio según la invención en el pienso o el aditivo de piensos varía ampliamente. En el caso de aditivos para piensos el contenido depende además del tipo de formulación, por ejemplo de la adición de coadyuvantes tales como secantes, de un eventual recubrimiento y del contenido de humedad residual. Habitualmente el contenido de diformiato de sodio según la invención en el aditivo para piensos se encuentra, por ejemplo, en el intervalo del 0,1 al 99,5 % en peso, particularmente del 0,5 al 75 % en peso y especialmente del 1 al 50 % en peso, con respecto al peso en seco total del aditivo para piensos. El diformiato de sodio según la invención también es adecuado para usar en una premezcla y puede usarse, por ejemplo mezclarse, en las cantidades habituales.

En particular en el uso en piensos animales y aditivos para piensos para aves es ventajosa una cantidad reducida de iones potasio, dado que el potasio en este caso puede producir un efecto diurético. El uso de diformiato de sodio según la invención para los fines mencionados anteriormente representa, por lo tanto, una fuente de sodio y de formiato, sin que se aumente necesariamente la proporción de iones potasio. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un aditivo para piensos sólido que contiene el diformiato de sodio según la invención en forma sólida y está esencialmente exento de iones potasio. A este respecto, esencialmente exento de iones potasio significa que el contenido de iones potasio es como máximo de 1000 ppm y particularmente como máximo de 500 ppm, en cada caso con respecto al peso del aditivo para piensos.

Los piensos animales se combinan de modo que se cubra óptimamente la necesidad correspondiente de nutrientes para el tipo de animal correspondiente. En general, se eligen componentes para piensos vegetales tales como granos triturados de maíz, de trigo o de cebada, habas de soja completas trituradas, harina de extracción de soja, harina de extracción de lino, harina de extracción de colza, harina verde o harina de guisantes como fuentes de proteínas brutas. Para garantizar un contenido energético correspondiente del pienso, se añaden aceite de soja u otras grasas animales o vegetales. Dado que las fuentes de proteínas vegetales incluyen algunos aminoácidos esenciales en cantidades solo insuficientes, se enriquecen los piensos a menudo con aminoácidos. A este respecto se trata sobre todo de lisina y metionina. Para garantizar un suministro de sustancias minerales y de vitaminas de los animales útiles, se añaden sustancias minerales y vitaminas. El tipo y la cantidad de las sustancias minerales y las vitaminas añadidas depende de la especie animal y son conocidos por el experto (véase, por ejemplo, Jeroch y col., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere, Ulmer, UTB). Para cubrir las necesidades de nutrientes y energéticas pueden usarse un alimento completo que contiene todos los nutrientes en una relación entre los mismos que cubre las necesidades. Puede constituir el único alimento de los animales. Alternativamente puede añadirse a un pienso de granos de cereales un complemento alimenticio. A este respecto se trata de mezclas alimenticias ricas en proteínas, minerales y vitaminas que complementan el alimento.

El diformiato de sodio según la invención es adecuado particularmente como los denominados acidificantes. Por acidificantes se entiende las sustancias que reducen el valor del pH. La expresión comprende tanto las sustancias que reducen el valor del pH en el sustrato (por ejemplo los piensos animales), como también los que reducen el valor del pH en el aparato digestivo del animal.

El diformiato de sodio según la invención es adecuado particularmente como agente con efecto promotor del rendimiento y/o el crecimiento. En una forma de realización preferente, el diformiato de sodio sólido se usa como un

agente promotor del rendimiento y/o el crecimiento de este tipo para monogástricos, especialmente para cerdos y/o aves.

El diformiato de sodio según la invención se adecuado además como conservante, particularmente como conservante para pienso verde y/o pienso animal.

- 5 El diformiato de sodio según la invención es adecuado, además, como coadyuvante para preparaciones farmacéuticas, por ejemplo como disgregante.

10 El diformiato de sodio según la invención puede usarse ventajosamente en la fabricación de ensilados. Acelera la fermentación del ácido láctico o impide una fermentación posterior e inhibe el desarrollo de levaduras perjudiciales. A este respecto actúa en el modo descrito anteriormente para su uso como acidificante también regulando el valor del pH. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el uso del diformiato de sodio según la invención como agente de ensilado (coadyuvante de ensilado).

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso del diformiato de sodio según la invención como fertilizante.

Descripción de las figuras

15 La Fig. 1 muestra una toma con el microscopio de luz de cristales de diformiato de sodio obtenidos según la invención. Se reconocen bien las relaciones de tamaño, así como una forma esencialmente en su mayor parte hexagonal.

20 La Fig. 2 muestra como comparación una toma en el microscopio de luz de tetraformiato de sodio cristalizado. Se reconocen claramente diferentes con los cristales de diformiato de sodio; particularmente el tetraformiato de sodio se caracteriza por un crecimiento de cristales con una forma de agujas marcada, que no encuentra ninguna correspondencia con el diformiato de sodio. Debido a las relaciones relativamente grandes de longitud con respecto al diámetro, las agujas de tetraformiato de sodio logran únicamente en la dirección longitudinal las dimensiones de los cristales de diformiato de sodio de varios cientos a más de 2000 μm , mientras que las agujas con un diámetro claramente inferior de 50 μm no logran ni aproximadamente las dimensiones de los cristales de diformiato de sodio.

25 Los ejemplos siguientes sirven para explicar la invención y no deben entenderse de ningún modo como limitantes.

Ejemplos

Ejemplo comparativo (análogo al ejemplo 2 del documento DE 424017)

30 Se dispusieron 476 g de una solución acuosa de ácido fórmico al 80 % en peso. Con agitación se añadieron 524 g de formiato de sodio sólido. Para lograr una disolución completa se calentó a una temperatura de 120 °C. A continuación, la solución se enfrió lentamente. A partir de 112 °C comenzó la cristalización. Se enfrió con una velocidad de aproximadamente 0,7 K/min de nuevo hasta 25 °C. La suspensión se dejó después 24 h en reposo con una agitación ligera. Después se separaron los cristales formados del licor madre. El rendimiento del producto húmedo fue de aproximadamente 370 g. El contenido de ácido fórmico fue de aproximadamente el 21,8 % en peso, con respecto al peso total del producto húmedo.

35 Ejemplos 1 y 2

Los ejemplos 1 y 2 se llevaron a cabo en un recipiente con agitación de 1 l equipado con dispositivo de calentamiento y enfriamiento, así como con una salida.

Ejemplo 1

40 Se dispusieron 650 g de una solución acuosa de ácido fórmico al 94 % en peso y se calentaron con agitación a 55 °C. La agitación se mantuvo durante la totalidad de la duración del ensayo. Se disolvieron 350 g de formiato de sodio sólido (pureza > 97 %) en la solución de ácido fórmico, obteniéndose una solución transparente. A continuación, la solución se enfrió lentamente. Después de aproximadamente 4 horas se alcanzó una temperatura de aproximadamente 12 °C, en la que se observó un precipitado súbito. La suspensión se calentó a aproximadamente 35 °C, hasta que solo se observó aún una ligera turbidez. La suspensión se enfrió después en un periodo de tiempo de aproximadamente 6 h a 20 °C y se descargó del recipiente con agitación. El licor madre se separó de los cristales por medio de un filtro. El rendimiento de diformiato de sodio húmedo fue de aproximadamente 125 g. Después del secado en una cabina de secado al vacío a una temperatura de 35 °C, se determinó un contenido de agua residual en el producto de aproximadamente el 0,1 % en peso, con respecto al peso en seco total de aproximadamente 122 g. El contenido de ácido fórmico en el producto seco fue del 40,3 % en peso, con respecto al peso en seco total.

50

Ejemplo 2

Se dispusieron 650 g de una solución acuosa de ácido fórmico del 80 % en peso y se calentaron con agitación a 55 °C. Se disolvieron 430 g de formiato de sodio sólido (pureza > 97 %) en la solución de ácido fórmico con agitación continua, obteniéndose una solución transparente. A continuación, la solución se enfrió lentamente. Después de aproximadamente 5 horas se alcanzó una temperatura de aproximadamente 24 °C, en la que se observó un precipitado súbito. La suspensión se calentó a aproximadamente 35 °C con agitación, hasta que solo se observó aún una ligera turbidez. La suspensión se enfrió después con agitación en un periodo de tiempo de aproximadamente 6 h a 15 °C y se descargó del recipiente con agitación. El licor madre se separó de los cristales por medio de un filtro. El rendimiento de diformiato de sodio húmedo fue de aproximadamente 280 g. Después del secado en una cabina de secado al vacío a una temperatura de 35 °C, se determinó un contenido de agua residual en el producto de aproximadamente el 0,15 % en peso, con respecto al peso en seco total de aproximadamente 270 g. El contenido de ácido fórmico en el producto seco fue del 40,1 % en peso, con respecto al peso en seco total.

Ejemplos 3 a 16 (incl. secado al vacío)**Ejemplo 3**

En una secadora de paletas al vacío con 5 l de volumen útil ($d = 134 \text{ mm}$, $l = 413 \text{ mm}$, superficie de calentamiento = $0,156 \text{ m}^2$) se secó una cantidad de producto obtenida de forma análoga al ejemplo 1 o 2 de 2 kg de cristalizado húmedo. La humedad residual al comienzo del secado fue del 0,6 % en peso, el contenido de ácido fórmico fue de aproximadamente el 41 % en peso. En la secadora se ajustó una temperatura de pared de 50 °C, una presión absoluta de 30 hPa (3000 Pa), una corriente de gas de arrastre de 5 NI/h de nitrógeno y una frecuencia de giro de 10 min^{-1} . En un periodo de tiempo inferior a 1 h se alcanzó un contenido de agua residual inferior al 0,1 % en peso. El contenido de ácido fórmico fue de aproximadamente el 40,2 % en peso. El cristalizado seco obtenido estaba muy suelto.

Ejemplos 4 a 16:

Los ejemplos 4 a 16 se realizaron de forma análoga al ejemplo 3. Se procesó en cada caso con una frecuencia de giro de 10 min^{-1} , en el caso de los ejemplos 14 y 16 con una frecuencia de giro de 20 min^{-1} . La cantidad de gas de arrastre de nitrógeno fue en cada caso de 5 l/h, que en el ejemplo 15 se modificó a 10 l/h. Otros valores de parámetros ajustados que se modificaron se indican en la tabla 2 siguiente. La tabla 2 resume también los resultados obtenidos en el secado.

Tabla 2

Ej. N°	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$T_{\text{pared}} [^{\circ}\text{C}]$	22	23	24	24	25	23	40	23	50	60	50	50	50
$T_{\text{prod}} [^{\circ}\text{C}]$	19	19	21	20	23	22	37	22	47	55	47	47	47
$P_{\text{abs}} [\text{Pa}]$	2900	3300	2700	2900	5500	4400	4500	5500	3000	5000	3000	3000	3000
t [min]	35	25	25	25	35	104	40	75	35	60	75	55	65
m_{ir} [kg]	1,91	1,93	1,90	1,88	1,43	2,22	2,28	2,09	2,01	2,25	2,25	2,25	2,25
$\text{H}_2\text{O}_{\text{inicial}}$ [% en peso]	0,66	0,66	0,65	0,65	0,65	0,58	0,58	0,56	0,56	0,96	0,96	0,76	0,76
$\text{H}_2\text{O}_{\text{final}}$ [% en peso]	0,05	0,06	0,08	0,07	0,08	0,12	0,12	0,12	0,08	0,09	0,08	0,10	0,10
$\text{AF}_{\text{inicial}}$ [% en peso]	41,26	41,26	41,48	41,48	41,48	41,17	41,17	41,28	41,28	41,66	41,66	41,42	41,42
AF_{final} [% en peso]	40,63	40,79	40,80	40,75	40,68	40,80	40,75	40,75	40,56	40,21	40,59	40,46	40,79

T_{pared} = temperatura de la pared de la secadora
 T_{prod} = temperatura del producto
 P_{abs} = P absoluta en la secadora
 t = duración total del proceso de secado
 m_{ir} = peso seco total del producto obtenido
 $\text{H}_2\text{O}_{\text{inicial}}$ = contenido de agua en el producto húmedo al comienzo del secado
 $\text{H}_2\text{O}_{\text{final}}$ = contenido de agua en el producto al final de secado
 $\text{AF}_{\text{inicial}}$ = contenido de ácido fórmico en el producto húmedo al comienzo del secado
 AF_{final} = contenido de ácido fórmico en el producto al final de secado

Ejemplos 17 a 21 (incl. secado convectivo)

Ejemplo 17

5 En una mezcladora de sólidos con paso de gas con paletas de Becker y 6 l de volumen útil (d = 210 mm, l = 180 mm) se secó una cantidad de producto obtenida de forma análoga al ejemplo 1 o 2 de 2 kg de cristalizado húmedo. La humedad residual al comienzo del secado fue del 0,6 % en peso, el contenido de ácido fórmico fue de aproximadamente el 41 % en peso. En la secadora se ajustó una corriente de gas de 5 Nm³/h de aire o nitrógeno con una temperatura de entrada de 50 °C y una frecuencia de giro de la mezcladora de 80 min⁻¹. En un periodo de tiempo inferior a 30 min se alcanzó un contenido de agua residual inferior al 0,1 % en peso. El contenido de ácido fórmico fue de aproximadamente el 40 % en peso.

10 **Ejemplos 18 a 21:**

Los ejemplos 18 a 21 se realizaron de forma análoga al ejemplo 17. Se operó en cada caso con una frecuencia de giro de 80 min⁻¹. La cantidad de corriente de gas de nitrógeno (ejemplo 18) o aire (ejemplos 19 a 21) fue en cada caso de 5 Nm³/h, se secó en cada caso a presión normal. Otros valores de parámetros ajustados modificados se indican en cada caso en la tabla 3 siguiente. La tabla 3 resume también los resultados obtenidos en el secado.

15

Tabla 3

Ej. N°	18	19	20	21
T _{Gas} [°C]	54	52	60	50
T _{pared} [°C]	26	26	26	40
T _{prod} [°C]	28,6	30	36,7	39,5
t [min]	70	60	65	60
m _{tr} [kg]	2	1,97	2,2	2,2
H ₂ O _{inicial} [% en peso]	0,64	0,63	0,93	0,79
H ₂ O _{final} [% en peso]	0,06	0,06	0,08	0,06
AF _{inicial} [% en peso]	41,52	41,23	42,05	41,52
AF _{final} [% en peso]	40,31	40,16	40,51	40,34
T _{Gas} = temperatura del gas afluído para el secado T _{pared} = temperatura de la pared de la secadora T _{prod} = temperatura del producto t = duración total del proceso de secado m _{tr} = peso seco total del producto obtenido H ₂ O _{inicial} = contenido de agua en el producto húmedo al comienzo del secado H ₂ O _{final} = contenido de agua en el producto al final de secado AF _{inicial} = contenido de ácido fórmico en el producto húmedo al comienzo del secado AF _{final} = contenido de ácido fórmico en el producto al final de secado				

REIVINDICACIONES

- 5 1. Diformiato de sodio en forma sólida seca con un contenido de ácido fórmico de al menos el 38 % en peso, con respecto al peso total del diformiato de sodio, que, en el difractograma en polvo de rayos X, muestra reflexiones de difracción en al menos 6 de las distancias interreticulares d siguientes: 8,99; 7,40; 6,69; 5,12; 4,37; 3,83; 3,40; 3,10; 2,98; 2,94; 2,90 [Å] ($\pm 0,04$ [Å]).
2. Diformiato de sodio según la reivindicación 1 con un contenido de ácido fórmico en el intervalo del 38 al 41 % en peso, con respecto al peso total del diformiato de sodio.
3. Diformiato de sodio según las reivindicaciones 1 o 2 con un contenido de agua no superior al 0,5 % en peso, con respecto al peso total del diformiato de sodio.
- 10 4. Diformiato de sodio según una de las reivindicaciones anteriores que a una temperatura de 65 °C, determinada por medio de calorimetría diferencial dinámica, presenta un punto de transición de fase.
5. Procedimiento de preparación de diformiato de sodio según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se produce una mezcla homogénea a temperatura elevada de formiato de sodio y ácido fórmico acuoso o concentrado con un contenido de ácido fórmico de al menos el 74 % en peso, que presenta una relación molar de HCOOH con respecto a Na[HCOO] superior a 1,5 : 1 y una relación molar de ácido fórmico con respecto al agua de al menos 1,1 : 1, se lleva la mezcla a cristalización y se separa la fase sólida obtenida del licor madre.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla se lleva a cristalización mediante enfriamiento.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, en el que se elimina el licor madre en una medida en la que la fase sólida separada presente un contenido de agua en el intervalo del 2 al 0,2 % en peso, con respecto al peso total de la fase sólida separada.
- 20 8. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, en el que se elimina el licor madre en una medida en la que la fase sólida separada presente un contenido de ácido fórmico en el intervalo del 40,5 al 43,5 % en peso, con respecto al peso total de la fase sólida separada.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que se seca la fase sólida separada a una temperatura del producto no superior a 60 °C.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el secado se realiza por medio de secado de contacto a una temperatura de la pared de como máximo 100 °C.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que durante el secado se eliminan los vapores mediante una corriente de gas de arrastre.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el secado se realiza por medio de secado convectivo a una temperatura de entrada del gas vehículo de como máximo 100 °C.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el secado se realiza a una presión de como máximo 10^5 Pa.
- 35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que durante el secado la fase sólida se remueve mecánicamente y/o dado el caso usando la corriente de gas vehículo.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el secado se lleva a cabo en un periodo de tiempo tal que el diformiato de sodio sólido obtenido presente un contenido de agua de como máximo el 0,15 % en peso, con respecto al peso total de diformiato de sodio.
- 40 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el secado se lleva a cabo en un periodo de tiempo no superior a 120 min.
17. Uso de diformiato de sodio tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 4 como aditivo de piensos para piensos animales, especialmente para piensos de monogástricos y especialmente para piensos animales para cerdos y/o aves de corral.
18. Uso de diformiato de sodio tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 4 como acidificante.
- 45 19. Aditivo de piensos sólido que contiene un compuesto tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, que está esencialmente exento de iones potasio.

Fig. 1



Fig. 2

