

A4
C4

申請日期	88.1.8
案號	87112935
類別	A23K 3/03

(以上各欄由本局填註)

492846

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	含吸收於以沉澱矽石為主之載體上液體之組合物
	英文	COMPOSITION COMPRISING A LIQUID ABSORBED ON A SUPPORT BASED ON PRECIPITATED SILICA
二、發明 人	姓名	渥特,珍-法蘭柯斯
	國籍	法國
	住、居所	法國伊麗格尼市尹佩斯查德梅爾路4號
三、申請人	姓名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司
	國籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代表 姓名	菲利普 杜布魯克

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
法國 1997年8月6日 9710250 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種含液體的組合物，特別是做為動物飼料之液體補充物，其吸收於以特別的沉澱矽石為主之載體上。

其也係關於此矽石做為液體載體的使用。

已知調節過的液體，特別是動物飼料的添加物，是在固體載體上，特別是在矽石載體上。此調節的目的一般是將不是或不容易處理的液體轉化成流體粉末，其可容易儲存，例如：儲存於袋中，且可更直接的處理，因此容易分散，且易於與其它分別的固體組成混合。

在以下的解釋中，術語"調節過的組合物"將被用於意指因此得到的組合物，也就是說吸收在矽石載體上的液體。

此調節過的組合物容易處理，其暗示了高度的流動性及幾乎沒有粉塵的形成。其也包含相當大部分的活性物質(液體)，且具有高密度。這些不同的需求有時會相衝突，且通常不能以習知技藝中的矽石載體來滿足。

因此本發明的主要目標是提供一種新穎形式之調節過的組合物，其更進一步的優點是具有高度流動性、很少或不會產生粉塵，且具有高密度。

至此，本申請人的公司(Applicant Company)已發現特別其滿意地使用一種沉澱矽石，在其它物品當中，其具有高度的特定形態(morphology)，在此情況下，重點是其幾乎為圓球珠的形狀，且相當高的平均顆粒大小，來做為液體的載體，特別是維他命E(或其醋酸酯)。

在以下的解釋中，平均顆粒大小是根據標準 NF X

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

11607 (1970 年 12 月) 來測量，是以乾燥分篩，並測量相對應於 50% 累積殘餘物的直徑。

裝填密度(PFD)是根據標準 NF T 30-042 來測量。

DOP 油吸收值是根據標準 NF T 30-022 (1953 年 3 月)、使用鄰苯二甲酸二辛酯來測量。

所提出之孔洞體積是以水銀多孔對稱儀(porosymmetry)測量，每一個樣本的製備如下：每一個樣本在 200 °C 的烘箱中預先乾燥 2 小時，從烘箱中移出後，然後置於一個測試容器中 5 分鐘，並在真空中去氣體(degassed)，例如：使用轉動閥泵浦：孔洞的直徑是以瓦遜本(WASHBURN's)關係，用接觸角度 θ 等於 140° 來計算，且表面張力 γ 等於 484 達因 / 公分 (dyne/cm)[買孔買力提克斯(MICROMERITICS) 9300 多孔儀(porosimeter)]。

BET 比表面積是根據敘述於 1938 年 2 月的 Journal of the American Chemical Society，第 60 冊，第 309 頁中之布魯繞爾-艾米特-泰勒(BRUNAUER-EMMET-TELLER)方法及相對應之標準 NF T 45007 (1987 年 11 月)。

CTAB 比表面積是根據標準 NF T 45007 (1987 年 11 月)(5.12)來測量外部表面積。

調節過組合物的流動時間 t_f ，其為說明其流動性，是將 50 克的產物通過有校正孔洞：圓柱直徑：50 毫米的玻璃漏斗：圓柱高度 64 毫米，圓錐角度 53°：圓錐底部的通過直徑：8 毫米。根據此方法，在其底部封閉的漏斗以 50 克的產物填充：然後其底部打開，且在該 50 克都流經之後記

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

錄運輸時間，做為產物的流動時間 t_f 。

安置的角度是根據標準 NF T 20-221 來測量。

根據本發明的組合物包含至少一種吸收於含有沉澱矽石之載體上的液體，該沉澱矽石基本上是圓球珠的形狀，且具有：

- 平均圓珠的大小超過 150 微米，
- 裝填密度 (PFD) 超過 0.29，
- 篩選過之超過 75 微米大小至少占 92 重量%。

因此根據本發明、用於調節過組合物中的該沉澱矽石是高度特定的形式，在此情況下，重點是其幾乎為圓球珠的形狀。

該圓珠的平均大小是超過 150 微米，且以至少等於 200 微米為佳；一般而言最大是 320 微米，較佳的是最多 300 微米；其可在 200 微米及 290 微米之間，特別是在 210 微米及 285 微米之間，例如：在 215 微米及 280 微米之間。此大小可特別是在 260 微米及 280 微米之間。

該沉澱矽石具有相當高的密度：其裝填密度 (PFD) 超過 0.29。較佳的是至少 0.30，特別是至少 0.31。其可以至少 0.32。

此矽石具有篩選過之超過 75 微米大小至少占 92 重量%，較佳的是至少 93 重量%。此意為至少 92 重量%，較佳的是至少 93 重量%的此矽石顆粒經 75 微米篩網大小篩過後會留住。

因此此矽石具有低重量比例之細顆粒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

甚至更佳的是：其篩選過之超過 75 微米大小至少占 94 重量%，特別是至少 95 重量%；例如：至少占 96 重量%，或甚至至少 97 重量%。通常最多為 98 重量%，特別是最多為 97.5 重量%。

因此根據本發明、用於調節過組合物中的該沉澱砂石幾乎沒有產生粉塵。

一般，其具有油吸收值(DOP)至少 250 毫升/100 克，較佳的是在 250 至 280 毫升/100 克之間。其可在 255 至 275 毫升/100 克之間，例如：255 至 270 毫升/100 克之間。

該砂石一般具有由直徑小於 1 微米之孔洞所造成的孔洞體積(V_{dl})小於 1.95 立分公分/克，特別是小於 1.90 立分公分/克。

其 BET 比表面積一般是在 140 及 240 平方公尺/克之間，特別是在 140 及 200 平方公尺/克之間。例如：其是在 150 及 190 平方公尺/克之間。其特別是在 160 及 170 平方公尺/克之間。

其 CTAB 比表面積可以在 140 及 230 平方公尺/克之間，特別是在 140 及 190 平方公尺/克之間。例如：其在 150 及 180 平方公尺/克之間，特別是在 150 及 165 平方公尺/克之間。

其通常具有低濕度含量：其濕度含量(以 105 °C 乾燥 2 小時的損失)較佳的是少於 5 重量%。

優越的是：根據本發明、用於調節過組合物中的砂石是由噴嘴噴霧器的使用、來乾燥以沉澱得到的砂石懸浮物而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

89#95 補充

造成的。較佳的是要乾燥的該矽石懸浮物具有的固體含量是在 22 至 24 重量%之間，較佳的是在 22.5 至 23.5 重量%之間。

此矽石可根據含有矽酸鹽與酸化試劑反應之類型的方法來製備，藉此而得到沉澱矽石的懸浮物，接著此懸浮物被分離，並使用噴嘴噴霧器來乾燥，沉澱是以下列方式進行：

1) 起始儲備溶液形成，至少含有一些使用於反應中之矽酸鹽的總量，及通常有至少一個電解質，在該起始儲備溶液中的矽酸鹽濃度(以 SiO_2 表示)少於 100 克/升，特別是 90 克/升，且在該起始儲備溶液中的電解質濃度(例如：硫酸鈉)是少於 17 克/升，例如：少於 14 克/升；

2) 該酸化劑被添加至該儲備溶液中，直到得到反應介質的 pH 值至少約 7，通常是約 7 及 8 之間；

3) 酸化劑被添加至反應介質中，其中同時適當地與矽酸鹽的餘量一起，及要被乾燥的懸浮物具有固體含量在 22 至 24 重量%之間，特別是在 22.5 至 23.5 重量%之間。

必須注意：一般而言，所談論的方法是以沉澱的方法合成矽酸鹽，也就是酸化劑與矽酸鹽在特定的條件下反應。

酸化劑及矽酸鹽是以本身已熟知的方式來選擇。

回憶起：該一般所用的酸化劑是一種強無機酸，如：硫酸、硝酸或鹽酸，或有機酸，如：醋酸、甲酸或碳酸。

該酸化劑可稀釋或濃縮；其當量濃度可以是在 0.4 至 8 當量濃度之間，例如：在 0.6 至 1.5 當量濃度之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

特別是當該酸化劑是硫酸的情況下，其濃度可以是在 40 至 180 克/升之間，例如：在 60 至 130 克/升之間。

任何一般形式的矽酸鹽，如：矽酸鹽類、二矽酸鹽類且以鹼金屬矽酸鹽為優，特別是矽酸鈉或鉀，也可以用做該矽酸鹽。

該矽酸鹽可具有的濃度，以矽石表示，是在 40 至 330 克/升之間，特別是在 60 至 300 克/升之間，例如：在 60 至 250 克/升之間。

一般硫酸用做酸化劑，且矽酸鈉用做矽酸鹽。

當使用矽酸鈉的情況下，其通常具有 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比率是在 2 及 4 之間，例如：在 3.0 及 3.7 之間。

通常起始儲備溶液包含一個電解質。在此的術語"電解質"必須被了解成其一般的意義，也就是說：其意指任何的離子或分子物質，當其在溶液中時，其分解或解離而形成離子或帶電荷的粒子。可提出之電解質的實例包括：鹼金屬及鹼土金屬鹽類所組成之族群的鹽類，特別是起始矽酸鹽及酸化劑之金屬鹽類，例如：在矽酸鈉與鹽酸反應的情況下是氯化鈉，或較佳的是矽酸鈉與硫酸反應的情況下為硫酸鈉。

在起始儲備溶液只包含使用於反應中矽酸鹽總量之一些的(較佳)情況下，可進行在步驟(3)中同時加入酸化劑及所餘份量的矽酸鹽。

此同步加入較佳的是以 pH 連續等於步驟(2)結束所達到值(在 ± 0.2 之內)的方式來進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

通常，在下一步驟中，酸化劑的額外量被添加到反應介質中，較佳的是直到反應介質所得之 pH 具有 3 及 6.5 間的值，特別是在 4 及 6.5 之間。

然後優越的是：在此額外量的酸化劑添加、而使反應介質成熟之後，可使此成熟維持例如：從 2 至 60 分鐘，特別是從 3 至 20 分鐘。

在起始儲備溶液包含使用於反應中矽酸鹽總量之一些的情況下，較佳的是：在步驟(3)中添加酸化劑直到得到該反應介質 pH 值在 3 及 6.5 之間，特別是在 4 及 6.5 之間。

然後其優越的是在步驟(3)使反應介質成熟之後，可使此成熟維持例如：從 2 至 60 分鐘，特別是從 3 至 20 分鐘。

反應介質的溫度通常是在 70°C 至 98°C 之間。

根據該方法的變化，反應是在恆溫下進行，較佳的是在 80 及 95°C 之間。

根據該方法的另一個(較佳)變化，反應結束的溫度是較高於反應起始的溫度：因此，反應起始的溫度較佳的是維持在 70 及 95°C 之間，然後溫度增加，較佳的是在 80 及 98°C 之間的值，其維持此值直到反應終結。

在剛才已敘述的步驟結束時，然後將所得的矽石液(broth)分離(液體/固體分離)。

通常，該分離包含過濾及使用配備有擠壓(compacting)裝置的過濾器來沖洗。

此過濾器可以是配備有滾筒的帶式過濾器，而來進行擠壓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

然而，此過濾器較佳的是壓濾，且然後分離通常是包含過濾、沖洗，然後以該過濾器輔助擠壓。

以此方式(濾餅)回收之沉澱砂石懸浮物然後用噴嘴噴霧器來噴霧乾燥。

高度優越的是此懸浮物具有固體含量在 22 及 24 重量%之間，特別是在 22.5 及 23.5 重量%之間，就在其被乾燥之前。

必須注意：該濾餅不是總適於噴霧的形式，特別是因為其具有高黏度。以本身已知的意義上，該濾餅然後加以壓碎作用。該作用可將濾餅通過膠體或球狀的磨碎機來進行。該壓碎通常是在鋁化合物的存在下進行，特別是鋁酸鈉。特別是該壓碎作用使得降低懸浮物的黏度成為可能，該懸浮物接著被乾燥。

本申請人的公司已發現：如上所定義的沉澱砂石，因此具有高度的特定形態，在此情況下，重點是：其幾乎為球形及密集的圓珠，且為相當大的平均顆粒大小，具有高度的流動性，且幾乎不產生粉塵，並特別適於做液體的調節。

可提出的液體實例包括：特別是有機液體，如：有機酸：界面活性劑，例如：用於清潔劑的離子類，如：磺酸鹽，或非分離子類，如：醇類、橡膠的有機添加物；及農藥。防腐劑(特別是磷酸、丙酸)、香料及染料可用做該液體。

本申請人的公司觀察到：上面所述的沉澱砂石特別適於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

液體形式之營養補充物的調節，特別是對動物飼料。

因此根據本發明之包含在調節過組合物中的液體，較佳的是動物飼料的液體補充物。特別是提到膽鹼、其氯化鹽、維他命類，如：維他命 A、B、C、D、K 及較佳的維他命 E(或其醋酸鹽)。

將液體吸收於以該沉澱矽石為主之載體上的動作可以一般的方式進行，特別是在混合器中將液體噴霧到矽石上。

雖然所吸收的液體量通常取決於要的應用，根據本發明的組合物，特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，通常具有液體含量至少 50 重量%，特別是在 50 及 65 重量%之間，特別是在 50 及 60 重量%之間(相對於該組合物的總重量)；例如：其是在 52 及 56 重量%之間。

甚至可使用較高的液體含量，特別是膽鹼之氯鹽的情況。

由於具有上述特色之沉澱矽石存在，根據本發明之調節過的組合物優越地很少或不會產生粉塵，且具有優良程度的流動性，這些性質與高密度組合。

因此，較佳的是該沉澱矽石提供此組合物，特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，篩選過之超過 75 微米大小至少占 97 重量%，特別是至少 98 重量%。特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，此比率較佳的是至少 99 重量%，例如：至少 99.5 重量%，或甚至至少 99.7 重量%，其甚至是至少 99.8 重量%。此組合物因此具也極低重量比例的細顆粒。其因此很少或不會產生粉塵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

更進一步，根據本發明之調節過的組合物，特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，較佳的是具有流動時間 t_f (以 50 克的產物及通過直徑 8 毫米來測量)少於 10 秒，特別是少於 9 秒，且例如：最多 8 秒，這表示其優良程度的流動性。

必須注意：特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，此組合物的安置角度通常是最多 31° ，且可少於 30° 。

根據本發明之調節過的組合物，特別是在維他命 E(或其醋酸鹽)的情況下，通常具有裝填密度(PFD)至少 0.63，例如：至少 0.65，且此值可至少是 0.70。

本發明也關係上述沉澱矽石做為液體的載體來使用，例如：上面所提的液體之一。

下列的實例說明本發明，但不限制其領域。

實例

1) 以下的成份：

- 345 升的水

- 7.5 公斤的 Na_2SO_4

- 586 升的水性矽酸鈉具有 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的重量比率等於 3.5，且在 20°C 的密度等於 1.133

被導入配備有扇葉攪拌系統及套筒加熱系統的一個不鏽鋼反應器中。

矽酸鹽的濃度以 SiO_2 表示，因此在起始儲備溶液中是 85 克/升。該混合物然後加熱到 79°C 的溫度，同時繼續攪拌之。然後 20°C 時密度等於 1.050 的 386 升稀硫酸被導入其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

反應的總時間是 119 分鐘。

所得的濾餅然後以機械及化學作用來流體化(添加之鋁酸鈉的份量是相對於 Al/SiO_2 之重量比率為 3000 ppm)。在此壓碎的動作之後，所得液體(broth)的 pH 等於 6.6，使用噴嘴噴霧器乾燥。

- 平均顆粒的大小

270 微米

五、發明說明 (12)

-PFD	0.31
-篩選過之超過 75 微米大小	96.7%
-DOP 油吸收值	265 毫升/100 克
-由 $d<1$ 微米之孔洞	
所造成的孔洞體積(V_{dl})	<1.90 立分公分/克
-BET 比表面積	165 平方公尺/克
-CTAB 比表面積	156 平方公尺/克

2)維他命 E 被置於 1)中製備之 P1 矽石所形成的載體上。

維他命 E 被置於載體上是在每分鐘 20 轉的一個 7 升轉動 V 形混合器中，其內軸每分鐘 1900 轉地轉動，配備有板片，維他命 E 經過其板而被噴霧，且其上的放射狀刀片是固定的。

所有的矽石 P1 被導入混合器中，然後將維他命 E(在溫度 70 °C 及 100 毫升/分鐘的速度下)噴霧成矽石。混合進行 15 分鐘，然後均質化再進行 2 分鐘。

然後所得之調節過的組合物含有 45 重量%的沉澱矽石 P1 及 55 重量%的維他命 E，且具有下列額外的特色：

-篩選過之超過 75 微米大小	99.7%
-流動時間 t_f	8 秒
-安置角度	29.9°
-PFD	>0.65

以沉澱矽石載體為主之此調節過的組合物，基本上是圓球珠的形狀，因此具有高度的流動性(其特別地以短暫的流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)

動時間 t_f 來說明)，且產生可忽略份量的粉塵(其特別以非常高之篩選過的超過 75 微米大小來說明)，同時具有高密度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含吸收於以沉澱矽石為主之載體上液體之組合物)

本發明係關於一種調節過的(conditioned)組合物，其包含至少一種吸收於含有沉澱矽石之載體上的液體，此矽石基本上是圓球珠的形狀，且具有：

- 平均圓珠的大小超過 150 微米，
- 裝填密度(PFD)超過 0.29，
- 過篩後超過 75 微米大小之圓珠占至少 92 重量%。

其也關於此種矽石做為液體載體的用途。

英文發明摘要 (發明之名稱： COMPOSITION COMPRISING A LIQUID)
ABSORBED ON A SUPPORT BASED ON
PRECIPITATED SILICA

The invention relates to a conditioned composition comprising at least one liquid absorbed on a support containing a precipitated silica, this silica being in the form of substantially spherical beads and having:

- an average bead size in excess of 150 μm ,
- a packed filling density (PFD) in excess of 0.29,
- a 75 μm screen oversize of at least 92% by weight.

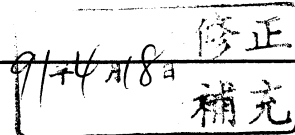
It also relates to the use of a silica of this type as a support for liquid.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



六、申請專利範圍

1. 一種調節過的(conditioned)組合物，其包含至少一種吸收於含有沉澱矽石之載體上的液體，其特徵在於該矽石基本上是圓珠形狀，且具有：
 - 平均圓珠大小150至320微米，
 - 裝填密度(PFD)0.29至0.32，
 - 過篩後超過75微米大小之圓珠占92至98重量%，
 - DOP油吸收值為250至280毫升/100克。
2. 根據申請專利範圍第1項的組合物，其特徵在於該矽石之平均圓珠大小為200至320微米。
3. 根據申請專利範圍第2項的組合物，其特徵在於該矽石之平均圓珠大小為200至290微米。
4. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該矽石之裝填密度為0.30至0.32。
5. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該矽石過篩後超過75微米大小之圓珠占93至98重量%。
6. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該矽石是使用噴嘴噴霧器乾燥沉澱所得的矽石懸浮液而形成。
7. 根據申請專利範圍第6項的組合物，其特徵在於該矽石懸浮液在乾燥之前之固形物含量在22至24重量%之間。
8. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該組合物之液體含量為50至65重量%。
9. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於

六、申請專利範圍

該液體是一種防腐劑、香料、染料或用做動物飼料補充物的液體。

10. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該液體是維他命E或維他命E醋酸酯。
11. 根據申請專利範圍第1、2或3項的組合物，其特徵在於該組合物過篩後超過75微米大小之圓珠占97至98重量%。
12. 一種用於作為液體載體的沉澱矽石，其特徵在於該矽石基本上是圓珠形狀，且具有：
 - 平均圓珠大小150至320微米，
 - 裝填密度(PFD)0.29至0.32，
 - 過篩後超過75微米大小之圓珠占92至98重量%，
 - DOP油吸收值為250至280毫升/100克。
13. 根據申請專利範圍第12項之沈澱矽石，其特徵在於該矽石具有平均圓珠大小200至320微米。
14. 根據申請專利範圍第12或13項之沈澱矽石，其特徵在於該矽石具有裝填密度(PFD)0.30至0.32，及過篩後超過75微米大小之圓珠占93至98重量%。
15. 根據申請專利範圍第12或13項的沈澱矽石，其特徵在於該矽石是使用噴嘴噴霧器來乾燥沉澱得到的矽石懸浮液而形成，該矽石懸浮液在乾燥前之較佳固形物含量為22至24重量%之間。
16. 根據申請專利範圍第12或13項的沈澱矽石，其特徵在於該液體是維他命E或維他命E醋酸酯。