



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229661
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 23 K 1/16
A 23 K 1/00
//C 07 D 215/36

(22) Přihlášeno 21 02 80
(21) [PV 2357-81]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 02 79
[CI-1916] Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 11 86

(72)

Autor vynálezu

AMBRUS DEZSŐ, SZABOLCSI TAMÁS, HUTÁS ISTVÁN dr.,
BUDAPEŠT (MLR)

(73)

Majitel patentu

CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R. T.,
BUDAPEŠT (MLR)

(54) Krmné směsi obsahující látky citlivé na oxidaci, respektive předsměsi
k jejich vytvoření

1

2

Krmné směsi obsahující látky citlivé na oxidaci, resp. předsměsi k jejich vytvoření, popřípadě společně s dalším antioxidantem jako je 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, vyznačující se tím, že jakožto antioxidační složku zahrnují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,001 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi.

Předsměsi s antioxidačním účinkem k vytvoření výše uvedených směsí, vyznačující se tím, že jakožto antioxidační složku zahrnují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství předsměsi, spolu s netečným nosičem.

Vynález se týká krmných směsí obsahujících látky citlivé na oxidaci, popřípadě předsměsí k jejich vytvoření, kteréžto směsi, popřípadě předsměsí, jsou stabilizovány přidávkou kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové a/nebo její soli.

Kyselina (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonová (v dalším jen „sulfonová kyselina“) a její soli se vyznačují cennými antioxidačními vlastnostmi a mohou být proto použity jakožto antioxidanty v různých směsích obsahujících látky citlivé na oxidaci.

Těmito směsmi mohou být krmné směsi nebo předsměsí k jejich vytvoření, popřípadě s obsahem tuku.

Krmiva, používaná ve velkých množstvích při chovu dobytka, vždy obsahují biologicky aktivní látky, které jsou náchylné k oxidaci. Tyto látky se zpravidla stabilizují antioxidanty, které v účinné koncentraci nemají mít škodlivý vliv na živý organismus a mají se rychle z organismu odstraňovat, aniž by zanechávaly jakékoliv zbytky.

Je známo, že určité deriváty 1,2-dihydrochinolinu mají cenné antioxidační vlastnosti. Výhodné příklady těchto sloučenin jsou uvedeny například v maďarských patentových spisech č. 149 496, 157 370, 161 563 a 162 358, v patentovém spisu Jihoafrické republiky č. 712 702 a v japonských patentových spisech č. 70,48-11 103.

Nevýhodou komerčně dostupných 1,2-dihydrochinolinových antioxidantů je, že to jsou tmavě zbarvené, nehomogenní, viskózní nebo amorfnní látky. Pro svou dobrou rozpustnost v tucích a špatnou rozpustnost ve vodě se tyto sloučeniny mohou hromadit v tukových tkáních zvířecího organismu a způsobovat jejich zbarvení.

Výhodnými vlastnostmi kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové a jejích solí je, že jsou málo toxické, mají velmi dobrý antioxidační účinek, mikrokrystickou strukturu, práškovou podobu, jsou dobře rozpustné ve vodě a bíle zbarvené. Jsou proto obzvláště vhodné pro použití v krmných směsích, potravinových směsích a předsměsích.

Předmětem vynálezu jsou proto krmné směsi obsahující látky citlivé na oxidaci, popřípadě předsměsí k jejich vytvoření, popřípadě společně s dalším antioxidantem, jako je 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, vyznačující se tím, že jakožto antioxidační složku obsahují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,001 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi.

Předmět vynálezu zahrnuje předsměsí s antioxidačním účinkem k vytvoření výše uvedených směsí, vyznačující se tím, že jakožto antioxidační složku zahrnují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnost-

ním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství předsměsí, spolu s netečným nosičem.

Dále předmět vynálezu zahrnuje předsměsí s obsahem antioxidantu a tuku, vyznačující se tím, že jakožto antioxidační složku obsahují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,01 až 2 %, vztaženo na celkové množství předsměsí, spolu s lipoidy a/nebo emulgátory.

Předmětem vynálezu jsou rovněž výše popsané krmné směsi, popřípadě předsměsí obsahující látky citlivé na oxidaci, které se vyznačují tím, že jakožto antioxidační složku zahrnují — v hmotnostním množství 0,001 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi, resp. předsměsí — kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli a 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin v hmotnostním poměru 1 : 1.

Do krmiva se antioxidant přidává výhodně pomocí přísad a/nebo předsměsí podle vynálezu. Tímto způsobem se oxidovatelné látky, které jsou nezbytně nutné pro uchování biologické rovnováhy krmiva (β -karoten, vitaminy A, E, D atd.), stabilizují již v počáteční fázi použití. Stabilizace má prvořadou důležitost, když v předsměsí jsou obsaženy i stopové prvky katalyzující oxidaci.

Krmiva se pak mohou skladovat po dlouhou dobu bez jakékoliv změny snadno oxidovatelných biologicky aktivních látek, obsažených ve směsích.

Předsměsí a přísady do krmiva podle vynálezu obsahují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v množství od 100 do 100 000 ppm, podle oblasti použití. Výhodná je homogenní směs z antioxidantu a látky citlivé na oxidaci, kterážto směs se pak doplní dalšími složkami předsměsí nebo přísady do krmiva. Předsměsí obsahují například suchá semena píce, nebo různé produkty mlýnského průmyslu, jakožto nosič. Pak se předsměsí smísí s ostatními složkami krmiva a přemění tím v krmivo, připravené ke krmení.

Typickými složkami krmiva jsou moučka z kukuřičných palic, sójová moučka, rybí moučka, řepný cukr, pšeničná mouka, vojtěšková moučka, slunečnicový extrakt. Jakožto přísady do krmiva je možno použít dikalciumfosfátu, krmného vápna, krmné soli, granulovaného krmiva. Přísady do krmiva mohou obsahovat různá ředidla, rozpouštědla, maziva, nosiče a jiná pomocná formulační činidla. Použitím výše uvedených složek je možno přísady do krmiva formulovat jako prášky, granula, práškové směsi, roztoky, emulze atd.

Krmné směsi je možno připravit tak, že se kyselina (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonová a/nebo její soli, jakožto antioxidant přidají ke krmným smě-

sím nejen spolu s předsměsmi obsahujícími látky citlivé na oxidaci, avšak též jako tak zvané „předsměsi antioxidantu“ nebo „tukové směsi antioxidantu“. V tomto případě se antioxidant smísí s netečnými materiály, popřípadě tuky a vzniklé předsměsi antioxidantu nebo tukové směsi antioxidantu se přidají k potravinovým nebo krmným směsím. Tukové směsi antioxidantu mohou popřípadě též obsahovat emulgační činidla.

Cenné antioxidační vlastnosti kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinoli-4-yl)methylsulfonové a jejích solí jsou doloženy údaji uvedenými v tabulce I. Tyto údaje představují průměrné výsledky mnoha srovnávacích zkoušek. Ve čtyřnásobku své obvyklé koncentrace (přibližně 1000 ppm) se sodná sůl uvedené sulfonové kyseliny vyznačuje značnou účinností při ochraně slunečnicového oleje před žluknutím. Jako materiálu při zkouškách bylo použito slunečnicového oleje, který byl předem zbaven přírodních oxidantů. Vzorky byly chovány při teplotě 28 °C v nezakryté baňce s kulovým dnem. Peroxidové číslo bylo stanoveno Wehlerovou metodou v intervalech uvedených v tabulce I. Ze získaných výsledků vyplývá, že antioxidační účinnost sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové je větší než antioxidační účinnost sloučenin použitých pro porovnání.

Při dalším, mnohokrát opakovaném testu, byla zjišťována účinnost sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové na uchování karotenu ve vojtěškové píce v porovnání se vzorky, jednak neobsahujícími žádné antioxidační činidlo, jednak obsahujícími komerčně používaný antioxidant „BHD“.

Změna v obsahu karotenu ve vojtěškové pici byla sledována za normálních podmínek při teplotě 26 °C při 70% relativní vlhkosti vzduchu v rozptýleném světle. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Z těchto výsledků jasně vyplývá, že kyselina (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonová, resp. její sodná sůl má výrazný účinek na uchování karotenu.

Kyselina (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonová a/nebo její soli mohou být s výhodou kombinovány se známými lipofilními antioxidanty, zejména tehdy, když látka náchylná k oxidaci je rovněž silně lipofilní. Výhodnou kombinací je směs (2:1) sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové se známým Ethoxichinem (viz tabulka I).

Další podrobnosti vynálezu vyplynou z dále uvedených příkladů, které vynález blíže objasňují, aniž by omezovaly jeho rozsah.

Příklad 1

V protiproudovém, třístupňovém rychlo-

běžném mísiči se připraví tato předsměs pro brojlery:

vitamin A	1 100 000 NE
vitamin D-3	220 000 NE
vitamin E	1500 NE
vitamin K	250 mg
vitamin B-1	200 mg
vitamin B-2	600 mg
vitamin B-6	200 mg
vitamin B-12	2 mg
vitamin C	1500 mg
Ca-d-pantothenát	1300 mg
kyselina listová	30 mg
kyselina nikotinová	3500 mg
biotin	2 mg
sodná sůl kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydroxychinolin-4-yl)methylsulfonové	14 000 mg
colin chlorid	60 000 mg
clopidol (3,5-dichlor-2,6-dimethyl-4-pyridinol)	12 500 mg

ZnSO₄ · H₂O
v množství odpovídajícím 5200 mg Zn²⁺

Ca(JO₃)₂ · H₂O
v množství odpovídajícím 100 mg jodu

CaSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 15 mg Ca²⁺

MnO (amorfní)
v množství odpovídajícím 6600 mg Mn²⁺

CuSO₄ · 5 H₂O
v množství odpovídajícím 500 mg Cu²⁺

FeSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 3000 mg Fe²⁺

Na₂SeO₃
v množství odpovídajícím 8 mg Se⁴⁺

nosič (pšeničná mouka)
v množství pro doplnění na 1000 g.

Předsměs se promísí se 100 kg krmivové směsí, popřípadě společně s krmivovými obsahujícími fosfor a vápník, čímž se získá homogenní směs.

Příklad 2

Ve třístupňovém, protiproudovém rychloběžném mísiči se připraví předsměs pro krmení drůbeže, snášející vejce:

vitamin A	1 000 000 NE
vitamin D-3	200 000 NE
vitamin E	1600 NE
vitamin K	200 mg
vitamin B-1	200 mg
vitamin B-2	500 mg
vitamin B-6	200 mg
vitamin B-12	2 mg

vitamin C	1000 mg
Ca-d-pantothenát	1300 mg
kyselina listová	30 mg
kyselina nikotinová	3000 mg

směs (2 : 1) sodné soli kyseliny
[2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-
-4-yl)methylsulfonové s
Ethoxichinem 12 000 mg
colin chlorid 50 000 mg
DL-methionin 40 000 mg

ZnSO₄ · H₂O
v množství odpovídajícím 5200 mg Zn²⁺

Ca[JO₃]₂
v množství odpovídající 100 mg jodu

CoSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 15 mg Co²⁺

MnO (amorfní)
v množství odpovídajícím 6600 mg Mn²⁺

CuSO₄ · 5 H₂O
v množství odpovídajícím 500 mg Cu²⁺

FeSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 3000 mg Fe²⁺

NaSeO₃
v množství odpovídajícím 8 mg Se⁴⁺

nosič (pšeničná mouka)
v množství pro doplnění na 1000 g.

Předsměs se promísí se 100 g krmivové směsi, popřípadě společně s krmivovými doplňky obsahujícími fosfor a vápník, čímž se získá homogenní směs.

Příklad 3

Pro výkrm vepřů se připraví níže uvedená předsměs:

vitamin A	1 000 000 NE
vitamin D-3	140 000 NE
vitamin E	1600 NE
vitamin K-3	160 mg
vitamin B-2	500 mg
vitamin B-6	200 mg
vitamin B-12	2 mg
vitamin C	250 mg
Ca-d-pantothenát	1200 mg
kyselina nikotinová	1500 mg
sodná sůl kyseliny (2,2-dimethyl- -1,2-dihydroxychinolin-4-yl)methyl- sulfonové	1500 mg
colin chlorid	40 000 mg
bacitracin zinečnatý	1500 mg
hydrochlorid L-lysinu	40 000 mg

ZnSO₄ · H₂O
v množství odpovídajícím 9000 mg Zn²⁺

Ca[JO₃]₂
v množství odpovídajícím 100 mg jodu

CoSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 3500 mg Co²⁺

CuSO₄ · 5 H₂O
v množství odpovídajícím 5000 mg Cu²⁺

FeSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 12 000 mg Fe²⁺

nosič (pšeničná mouka)

v množství pro doplnění na 1000 g.
Předsměs se homogenně promísí se 100 kilogramů krmivové směsi.

Příklad 4

Ve dvoustupňovém epicyklickém mísiči „Nautor“ se připraví níže uvedená předsměs pro krmení dojných krav:

vitamin A	350 000 NE
vitamin D-3	300 000 NE
vápenatá sůl kyseliny (2,2- -dimethyl-1,2-dihydrochinolin- -4-yl)methylsulfonové	1000 mg

MgO
v množství odpovídajícím 150 000 mg
Mg²⁺

ZnSO₄ · H₂O
v množství odpovídajícím 14 000 mg Zn²⁺

Ca[JO₃]₂
v množství odpovídajícím 500 mg jodu

MnO (amorfní)
v množství odpovídajícím 9000 mg Mn²⁺

CoSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 600 mg Co²⁺

CuSO₄ · 5 H₂O
v množství odpovídajícím 2500 mg Cu²⁺

FeSO₄ · 7 H₂O
v množství odpovídajícím 30 000 mg Fe²⁺

nosič (pšeničná mouka)
v množství pro doplnění na 1000 g.

Předsměs se homogenně promísí se 100 kg krmiva, popřípadě spolu s přísadami do krmiva, obsahujícími fosfor a vápník.

Příklad 5

Za použití předsměsi pro brojler, získané v příkladu 1, se připraví níže uvedené krmivo pro brojler:

moučka z kukuřičných palic	56,3 %
pšeničná mouka	10,0 %
sójová moučka (47 %, extrahovaná)	22,0 %
rybí moučka (70 %)	8,0 %

dikalciumfosfát	1,3 %
krmivové vápno	1,0 %
krmivová sůl	0,4 %
předsměs pro brojlery	1,0 %
	100,0 %

Příklad 6

Za použití předsměsi, získané v příkladu 2, se připraví níže uvedené krmivo:

moučka z kukuřičných palic	54,5 %
pšeničná moučka	10,0 %
rybí moučka (70 %)	1,0 %
sójová moučka (47 %)	16,5 %
slunečnicový extrakt	3,5 %
vojtěšková moučka	5,0 %
dikalciumfosfát	1,6 %
granulované krmivo (píce)	6,5 %
krmivová sůl	0,4 %
předsměs (z příkladu 2)	1,0 %
	100,0 %

Příklad 7

0,5 hmotnostního dílu sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methylsulfonové se smísí se sójovým lecitinem (50 %), načež se přidá 97 hmotnostních dílů tuku a složky se homogenně promísí. Na bázi získané směsi antioxidantu s tukem se připraví výživa pro krysy, popsána v příkladu 8.

Příklad 8

Na bázi směsi antioxidantu s tukem, získané v příkladu 7, se připraví tato výživa pro krysy:

rybí moučka (70 % surového proteinu)	13,0 %
sójová moučka (extrahovaná, 47 % proteinu)	34,0 %
směs antioxidantu s tukem z příkladu 7	4,0 %
moučka z kukuřičných palic	26,0 %
otruby	8,0 %
řepný cukr	10,0 %
minerální látky	3,0 %
předsměs	2,0 %
	100,0 %

Příklad 9

25 g sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methylsulfonové se homogenně smísí s 975 g vápencové moučky a získaná předsměs se v množství 1 % vmísí do krmivových směsí.

Příklad 10

16 g sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methylsulfonové se smísí s 9 g Ethoxichinu, adsorbovaného na 4 g kysličníku křemičitého. Získaná předsměs se vmísí v množství 0,5 % do krmivových směsí.

Tabulka I

Ochrana slunečnicového oleje před žluknutím

dny	peroxidové číslo						
	bez anti-oxidantu	250 ppm XAX	250 ppm Ethoxichinu	250 ppm BHT	250 sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methylsulfonové	250 ppm směsi (2:1) sodné soli (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methansulfonové kyseliny s Ethoxichinem	100 ppm sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methylsulfonové
1	2	1	1	1	1	1	0
2	12	9	8	8	7	6	2
7	24	20	17	19	15	15	5
12	55	45	39	37	35	33	11
15	90	68	58	55	54	55	16
18	139	96	81	76	72	76	19

XAX = 2-methylen-bis-(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin

Ethoxichin = 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin

BHT = 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol

Tabulka II

Změna koncentrace karotenu ve vojtěškové moučce

počet dnů	bez antioxidantu	karoten mg/kg 250 ppm BHT	250 ppm sodné soli kyseliny (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonové
1	135	137	138
7	114	124	131
28	80	98	112
49	57	71	92
70	34	46	84

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Krmné směsi obsahující látky citlivé na oxidaci, resp. předsměsi k jejich vytvoření, popřípadě společně s dalším antioxidantem jako je 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, vyznačující se tím, že jakožto antioxidantní složku zahrnují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,001 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi.

2. Předsměsi podle bodu 1, vyznačující se tím, že jakožto antioxidantní složku zahrnují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství předsměsi, spolu s netečným nosičem.

3. Předsměsi podle bodu 2 s obsahem antioxidantní složky a tuku, vyznačující se tím, že jakožto antioxidantní složku obsahují kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli v hmotnostním množství 0,01 až 2 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství předsměsi, spolu s lipidy a/nebo emulgátory.

4. Krmné směsi, resp. předsměsi podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jakožto antioxidantní složku zahrnují — v hmotnostním množství 0,001 až 10 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství směsi, resp. předsměsi — kyselinu (2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)methylsulfonovou a/nebo její soli a 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin v hmotnostním poměru 1:1.