



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.04.80 (P. 223268)

Pierwszeństwo: 06.04.79 Węgry

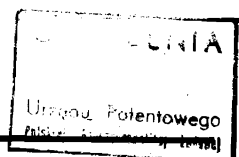
Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984

Int. Cl.⁸

A23K 1/175

A23K 1/22



Twórcy wynalazku: Béla Tomkó, Géza Márai, Béla Karácsonyi

Uprawniony z patentu: Béla Tomkó, Budapeszt; Géza Márai, Gödöllő;
Béla Karácsonyi, Budapeszt (Węgry)

Sposób wytwarzania stałego dodatku do pasz zawierającego fosfor i azot

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałego dodatku do pasz zawierającego fosfor i azot. Dodatek wytwarzany sposobem według wynalazku wykazuje lepsze właściwości biologiczne niż znane dotychczas dodatki.

Przy wytwarzaniu dodatków do pasz uwzględniane są coraz bardziej osiągnięcia nowych badań biologicznych. Celem jest wytwarzanie dodatków do pasz jak najbardziej odpowiadających biologicznym wymaganiom. Innym ważnym dążeniem jest coraz bardziej ekonomiczne zużycie stojących do dyspozycji składników paszowych, to znaczy z jednej strony zapewnienie, że z biologicznego punktu widzenia będą one wykorzystane w jak największej mierze, a z drugiej strony wytwarzanie pasz przy zastosowaniu prostej technologii, oraz zapewnienie zgodności wytwarzanych nowych dodatków do pasz i dotychczasowych składników paszowych.

Wiadomo, że w karmieniu szczególne znaczenie ma doprowadzenie składników fosforowych w odpowiedniej postaci. Po karmieniu fosfor stosuje się w postaci tak zwanych fosforanów paszowych, jak np. fosforanu dwuwapniowego, fosforanu jednowapniowego albo fosforanu sodowego, względnie w postaci innych fosforanów nieorganicznych.

W opublikowanym opisie zgłoszenia patentowego RFN DOS nr 2 803 246 proponuje się stosowanie dodatku do pasz na bazie skrobi i kwasu fosforowego, który w porównaniu z dotychczasowymi

2

fosforanami paszowymi, zwłaszcza pod względem biologicznego wykorzystania fosforu, wykazuje liczne korzystne właściwości. Poza dobrym wykorzystaniem biologicznym produktu na bazie skrobi i kwasu fosforowego w żywym organizmie, ważna jest także stopniowa albo opóźniona względnie regulowana absorpcja fosforu. Regulowana absorpcja fosforu w żywym organizmie stanowi warunek wstępny o dużym stopniu oddziaływania na przebieg przemiany materii.

Stwierdzono, że z biologicznego punktu widzenia regulowana (opóźniana albo stopniowa) absorpcja fosforu w żywym organizmie z układu na bazie skrobi i kwasu fosforowego jest osiągalna w takim przypadku, gdy układ zawiera również mocznik. Mocznik spełnia nieznane dotychczas działanie przypuszczalnie we wzajemnym oddziaływaniu z innymi składnikami układu.

Stosowanie mocznika w karmieniu łączy się w znany sposób z tym, że ze względów ekonomicznych zapotrzebowanie przeżuwaczy na azot jest zadowalająco spełnione przez zawierającą azot paszę o charakterze niebiałkowym. Zużycie mocznika połączone jest więc z zaoszczędzeniem białka pochodzenia naturalnego. Zastosowanie mocznika ma zatem z ekonomicznego punktu widzenia szczególnie duże znaczenie i dąży się do tego, aby w coraz większym stopniu mocznik zastępujący białko można było stosować w karmieniu bydła. Mocznik uwolniony nagle w żywym organizmie,

w pierwszym żołądku przeżuwać może, na skutek wyzwalania się amoniaku, powodować ciężkie następstwa, tak, że dąży się różnymi metodami do opóźnionej albo stopniowej absorpcji mocznika.

Poza tym stwierdzono, że regulowana absorpcja mocznika w żywym organizmie w obecności kwasu fosforowego zachodzi nieoczekiwanie dużo korzystniej tak, że w karmieniu udział mocznika może być zwiększony kosztem protein (białka).

Celem wynalazku jest zapewnienie sposobu wytwarzania dodatku do pasz regulującego z jednej strony absorpcję kwasu fosforowego względnie fosforu, a z drugiej strony absorpcji mocznika w żywym organizmie, przez wytwarzanie takiego produktu, który odpowiada powyższym wymaganiom.

Dodatek do pasz, zawierający kwas fosforowo-mocznik-skrobię, wytwarzany sposobem według wynalazku, charakteryzuje się tym, że w wodnym środowisku co najmniej częściowo opóźnione jest wyzwalanie się z niego kwasu fosforowego zarówno *in vitro* jak też *in vivo*. To opóźnione wyzwalanie się kwasu fosforowego można przypisać wzajemnemu oddziaływaniu między składnikami, w którym przypuszczalnie pewną rolę odgrywa również skrobia. Na właściwość opóźnionej albo regulowanej absorpcji mogą w przypadku dodatku wytworzonego sposobem według wynalazku mieć wpływ, np. na warunki procesu wytwarzania albo stosunek składników, i zapotrzebowanie organizmu zwierzęcego. Wzajemne oddziaływanie między poszczególnymi składnikami dodatku następuje korzystnie przez pobudzenie ciepłe.

W dodatku wytwarzanym sposobem według wynalazku fosfor występuje więc wyłącznie w postaci kwasu fosforowego, skrobia w postaci skrobi kukurydzianej, ziemniaczanej, pszenicznej, jęczmiennej albo ryżowej, w postaci produktu degradacji skrobi, pochodnej skrobi albo materiału zawierającego taki produkt. Zewnętrzna postać dodatku jest korzystnie ziarnista albo granulowana i taka ziarnista postać jest nawet zapewniona w procesie wytwarzania dodatku.

Zgodnie z wynalazkiem dodatek w stanie stałym zawierający kwas fosforowy, mocznik i skrobię można wytworzyć według różnych korzystnych sposobów. Wspólna cecha tych korzystnych sposobów polega na tym, że z kwasu fosforowego, mocznika i skrobi, w razie potrzeby z dodatkiem wody, tworzy się zdolny do wymieszania dyspersyjny układ, pasty albo stopu. Układ ten, formowany jest na zimno lub na gorąco przed albo po obróbce cieplnej, poza tym można tu domieszać ewentualnie inne dodatki paszowe albo substancje pomocnicze ułatwiające granulację. Układ dyspersyjny może stanowić kwas fosforowy, roztwór wodny kwasu fosforowego, roztwór kwasu fosforowego — mocznika, stopy mocznika zawierające kwas fosforowy. Układ dyspersyjny wytwarza się ze składników korzystnie przez intensywne wymieszanie. Część albo cała ilość potrzebnej do wytwarzania dodatku do pasz wody można doprowadzić do układu z rozcieńczonym wodnym kwasem fosforowym albo z wodnym roztworem mocznika. Mocznik można stosować także w postaci powstającego w syntezie, nie wykryszalowanego, stężo-

negu roztworu. Produkt końcowy formuje się przez granulację, wytłaczanie albo innymi znanymi sposobami formowania. Obróbkę cieplną prowadzi się w ciągu od minuty do 24 godzin.

Według jednego z korzystnych wariantów wykonania sposobu według wynalazku do części wody dodaje się tyle kwasu fosforowego, aby stężenie fosforu w powstającym roztworze wodnym wynosiło 0,08—0,32 części, następnie do wodnego roztworu kwasu fosforowego dodaje się mocznik aż do powstania nasyconego roztworu, w otrzymanym roztworze dysperguje się jednolicie co najmniej 1,5 części skrobi i roztwór, utrzymywany w temperaturze 313—393 K, formuje się w pożądanym przypadku na zimno albo na gorąco, przy czym fosfor, mocznik i skrobię stosuje się w określonym stosunku odpowiednio, jak 1:(2 do 20):(2 do 20).

Według innego korzystnego wariantu wykonania sposobu według wynalazku część kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1,05—1,7 miesza się z mocznikiem i skrobią aż do utworzenia ciastowatej masy i otrzymaną masę utrzymuje się w temperaturze 313—393 K. Obróbkę cieplną tej masy prowadzi się, zależnie od temperatury, w ciągu od 1 minuty do 24 godzin.

Trzeci korzystny wariant wykonania sposobu wytwarzania dodatku do pasz polega na tym, że część mocznika topi się w temperaturze powyżej 405,7 K i do stopu dodaje — w przeliczeniu na 100 procentowy kwas fosforowy — 0,15—0,25 części kwasu fosforowego w postaci rozcieńczonej albo stężonej, następnie w stopie dysperguje się 0,1—1 części skrobi. Całość miesza się aż do uzyskania równomiernej masy, którą następnie jeszcze ciepłą albo zimną formuje się przez granulowanie albo wytłaczanie. Jeżeli zachodzi potrzeba, do stopionego mocznika dodaje się substancje nieorganiczne, makro- albo mikroelementy lub pierwiastki śladowe.

Korzystne właściwości dodatku do pasz wytworzonego sposobem według wynalazku przedstawia się następująco:

Dodatek łączy w jednym jedynym produkcie niezbędne do karmienia, bez reszty ulegające absorpcji źródło fosforu, mocznik stosowany celem zastąpienia naturalnego białka oraz skrobię. Każdy składnik dodatku jest cenną substancją odżywczą, a w porównaniu z właściwościami poszczególnych składników dodatek wykazuje szczególne działanie w karmieniu, które można przypisać wzajemnemu oddziaływaniu poszczególnych składników. Wzajemne oddziaływanie zapewnia przypuszczalnie realizację nie dających się zrealizować dotychczas w karmieniu korzyści oraz możliwość lepszej adaptacji dodatku paszowego do biologicznych wymagań organizmu zwierzęcego.

Utrzymanie w dodatku paszowym równowagi między ilością mocznika i fosforu, odpowiadającej stosunkom w żywym organizmie stwarza możliwość korzystniejszego ustawienia wartości pH pierwszego żołądka przeżuwać. W ten sposób można zwiększyć udział mocznika w karmieniu bez konieczności brania pod uwagę jego działania toksycznego na żywy organizm. Innymi słowy, ist-

nieje możliwość zwiększenia udziału mocznika kosztem białka przypuszczalnie wówczas, gdy mocznik kompensowany jest w dodatku do pasz kwasem fosforowym. Interpretując bliżej procesy zachodzące w żywym organizmie, można stwierdzić, że jeśli zmniejsza się aktywność ureazy przez ustawienie wartości pH pierwszego żołądka przeżuwaczy na 6,3—6,5, to zmniejsza się absorpcja powstającego amoniaku, a wzrasta szybkość absorpcji kwasów tłuszczowych i korzystna staje się przestrzeń bakterii żołądka korzystających z amoniaku, przez co następnie można uzyskać intensywniejsze zużycie amoniaku. Składniki mocznikowe dodatku do pasz są odporne na działanie ureazy tak, że rozmiar tworzenia amoniaku jest hamowany i daje się regulować.

Zapotrzebowanie fosforu wymagane dla nietoksycznego wykorzystania mocznika w żywym organizmie zaspokajane jest we właściwej mierze we właściwym czasie kwasem fosforowym dostarczanym w odpowiednim rozproszczeniu z dodatku paszowego.

Kwas fosforowy uwalniany jest z dodatku paszowego w odpowiedniej ilości w wyniku hydrolizy mocznika przebiegającej prawdopodobnie już w pierwszym żołądku przeżuwaczy i ten fakt poza zapewnieniem optymalnej wartości pH ma także tę zaletę, że fosfor znajduje zastosowanie zarówno do syntezy białek bakteryjnych, jak i do tworzenia biologicznie czynnych substancji, np. enzymów. Ten proces nie może przebiegać w przypadku znanych fosforanów paszowych, ponieważ miejscem ich głównego rozpuszczania i wykorzystania jest żołądek właściwy przeżuwaczy, tj. dla wykorzystania odpowiedniego mocznika przed zastosowaniem zestawu wytwarzanego sposobem według wynalazku brak było dającego się dobrze stosować, rozporządzalnego źródła fosforu.

Ważną okolicznością jest absorpcja fosforu przebiegająca w regulowany sposób w żywym organizmie zgodnie ze składem dodatku paszowego wytworzonego sposobem według wynalazku. Składnik fosforowy zestawu nadaje sam przez się źródło fosforu dobrą rozpuszczalność i retencję i jest bardziej korzystny niż stosowane dotychczas fosforany paszowe. Uwolnienie i całkowite wykorzystanie fosforu z dodatku według wynalazku oznacza znaczną korzyść, przy czym należy jeszcze wziąć pod uwagę to, że w żywym organizmie fosfor przenikający czynnym transportem przez naskórek (jelito biodrowe, żołądek, żołądek właściwy przeżuwaczy) zostaje uwalniany stopniowo tak, że tworzenie względnie zdolność tworzenia odpowiedzialnych za czynny transport protein niosących fosfor o wiązaniu chelatowym stawia do dyspozycji odpowiednie źródło fosforu we właściwym czasie. Ponieważ czas trwania i rozmiar stopniowego uwalniania fosforu może być regulowany odpowiednio do biologicznych wymagań, kompleksowa proteina biorąca udział w czynnym transporcie nie jest obciążona i wykorzystanie fosforu staje się bardziej skuteczne.

Dodatek do pasz wytworzony sposobem według wynalazku w swym działaniu całkowitym poprawia wykorzystanie paszy w porównaniu ze zna-

nymi dodatkami do pasz tak, że stosowanie go do karmienia jest korzystne również z ekonomicznego punktu widzenia.

Przykład I. 1 część wody miesza się z 1 częścią kwasu fosforowego i zawartość fosforu w roztworze ustawia się na 0,32 części. W otrzymanym w ten sposób roztworze rozpuszcza się 1 część mocznika, a następnie dodaje, mieszając, 1,5 części skrobi kukurydzianej. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 353 K, po czym formuje i suszy.

W wodnym środowisku z produktu uwalnia się kwas fosforowy po upływie 30 minut (pomiar miareczkowy).

Przykład II. 1 część wody miesza się z 0,5 częściami kwasu fosforowego, zawartość fosforu w roztworze ustawia się na 0,105 części, następnie, po ogrzaniu do temperatury 333 K, rozpuszcza się w roztworze 0,5 części mocznika. Roztwór miesza się aż do rozpuszczenia mocznika, potem dodaje, mieszając, 1,5 części skrobi pszenicznej. Mieszaninę suszy się następnie i formuje.

W wodnym środowisku kwas fosforowy uwalnia się z produktu po upływie 20 minut (pomiar miareczkowy).

Przykład III. 1 część kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1,254 miesza się z 2 częściami mocznika i 2,5 częściami skrobi kukurydzianej. Następnie ogrzewa się mieszaninę do temperatury 353 K, formuje i suszy.

W wodnym środowisku z produktu uwalnia się kwas fosforowy po upływie 45 minut.

Przykład IV. 1 część kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1,335 miesza się z 3 częściami mocznika i 3,2 częściami skrobi kukurydzianej. Następnie mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 373 K, wytłacza i suszy.

W wodnym środowisku kwas fosforowy uwalnia się z produktu po upływie 2 godzin 45 minut.

Przykład V. 1 część mocznika topi się w temperaturze 406 K, do stopu dodaje 0,2 części stężonego (85—90%) kwasu fosforowego i miesza równomiernie, potem dodaje się 0,8 części skrobi kukurydzianej. Po równomiernym zdyspergowaniu materiał granuluje się w stanie zimnym.

W wodnym środowisku uwalnia się kwas fosforowy po upływie 3 godzin.

Przykład VI. 1 część kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1,33 miesza się z 3 częściami mocznika i 0,2 częściami mieszaniny siarczanu sodowego i siarczanu kobaltowego w stosunku 1:1; następnie dodaje się 2 części skrobi kukurydzianej. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 373 K, formuje i suszy.

W środowisku wodnym kwas fosforowy uwalnia się z produktu po upływie 2 godzin 30 minut.

Przykład VII. 1 część wody miesza się z 0,8 częściami kwasu fosforowego i w otrzymanym roztworze rozpuszcza się 0,6 części mocznika, a potem dodaje, mieszając, 1,5 części skrobi jęczmiennej. Produkt pozostawia się w wilgotnym stanie na 72 godziny, po czym formuje go i suszy.

W środowisku wodnym kwas fosforowy uwalnia się z produktu z opóźnieniem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego dodatku do pasz zawierającego fosfor i azot, **znamienny tym**, że z kwasu fosforowego, mocznika i skrobi, ewentualnie z dodatkiem wody, tworzy się dyspersyjny układ, pastę albo stopy, które utrzymuje się w temperaturze 313—390 K i ewentualnie przed albo po obróbce cieplnej formuje i ewentualnie dodaje inne dodatki paszowe albo substancje pomocnicze ułatwiające granulację.

2. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wodę potrzebną do wytwarzania doprowadza się do mieszaniny w postaci rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu fosforowego albo mocznika.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas fosforowy o ciężarze właściwym 0,05—1,7 miesza się z mocznikiem i skrobią aż do utworzenia ciastowatej masy i utrzymuje w temperaturze 313—393 K w czasie od 1 minuty do 24 godzin.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako skrobię stosuje się skrobię pszeniczną, kukurydzianą, ziemniaczaną, jęczmienną albo ryżową, materiał zawierający taką skrobię, produkt rozkładu skrobi albo pochodną skrobi.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy rozcieńczony wodą, w którym rozpuszczony jest mocznik.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 5, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór kwasu fosforowego z dodatkiem mocznika w ilości odpowiedniej do utworzenia nasyconego roztworu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wodnego względnie nasyconego mocznikiem roztworu o stężeniu fosforu 0,08—0,32 dodaje się, dyspergując równomiernie, co najmniej 1,5 części skrobi.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się fosfor, mocznik i skrobię w określonym stosunku, odpowiednio, jak 1 : 2—20 : 2—20.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do 1 części mocznika dodaje się, mieszając 0,15—0,25 części kwasu fosforowego w postaci rozcieńczonej albo stężonej, w temperaturze powyżej temperatury topnienia mocznika i w stopie dysperguje się równomiernie 0,1—1,0 części skrobi, przy czym stop jeszcze gorący albo zimny formuje się i do stopu dodaje ewentualnie inne dodatkowe składniki paszowe.