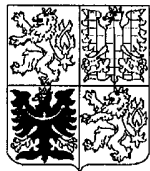


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.08.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.09.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19739319**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/EP98/05469**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/12432**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 826

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 23 K 3/03
A 23 L 3/3508
A 23 B 4/12
A 23 B 4/023

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Bröckel Ulrich, Freinsheim, DE;
Kaesler Bruno, Ludwigshafen, DE;
Gaus Günter, Biblis, DE;
Meyer Joachim, Maxdorf, DE;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Napuštěné soli, konzervační látky, způsob
jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:

Napuštěné soli obsahují alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin, které jsou napuštěny 0,5 až 30 hmotn. % alespoň jedné tekuté kyseliny karboxylové, vztaženo na sůl kyseliny karboxylové. Způsob výroby těchto napuštěných solí spočívá v tom, že se alespoň jedna sůl kyseliny karboxylové ze směsi karboxylových kyselin napustí alespoň jednou tekutou kyselinou karboxylovou až na koncentraci 30 hmotn. %, vztaženo na sůl karboxylové kyseliny. Způsob výroby konzervačních látek podle vynálezu spočívá v tom, že se napuštěná sůl podle vynálezu smíchá s jednou nebo více nosnými látkami a/nebo pomocnými formulačními látkami a aglomeruje se za nebo bez přídavku alespoň jednoho pojiva. Napuštěné soli nebo konzervační látky se používají k ošetření kyselinou, ke konzervaci potravin a krmiva a v silážích nebo k ošetření kůže.

CZ 2000 - 826 A3

07.03.00

PV 2000-926

Napuštěné soli, konzervační látky, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Předložený vynález se týká napuštěných solí a konzervačních látek.

Vynález se dále týká způsobu výroby napuštěných solí a konzervačních látek a rovněž použití solí a konzervačních látek.

Dosavadní stav techniky

Organické kyseliny s krátkým řetězcem, jako kyselina mravenčí, kyselina octová nebo kyselina propionová, se používají při okyselení a konzervaci potravin a krmiv. Nevýhodou těchto kyselin jsou například jejich tekuté skupenství při pokojové teplotě, ostrý, bodavý zápach vznikající z nízkého tlaku páry a jejich korozivita.

Rovněž lze tekuté organické kyseliny v koncentrované formě zpracovat například do krmiva jen na základě značných technických nákladů.

Z DE 28 33 727 A1 je známý částicovitý, fungicidně účinný materiál, který obsahuje kyselinu propionovou a nosný materiál. Pomocí tohoto materiálu nesmí ani při vícedenní době inkubace narůst počet kolonií plísní u skladovaných zemědělských sklizených produktů. Ukázalo se ale, že takovýto materiál není při skladování stabilní (ztráta kyseliny) a největší množství kyseliny propionové, které se může aplikovat, silně závisí na použitém nosném materiálu. Kromě toho vznikají za použití tohoto materiálu vytěkáním kyseliny propionové nepříjemné zápachy.

Z EP-A-0 590 856 a EP-A-0 608 975 jsou známé směsi z

pevných solí karboxylových kyselin a pevných karboxylových kyselin s menší pKs hodnotou, než má karboxylová kyselina v předložených, použitých solích. Rozpuštěním této soli ve vodě se karboxylové kyseliny ze solí uvolní ve vytěšňovací reakci karboxylovou kyselinou s nižší hodnotou pKs. Výhodně jsou vznikající nové soli s kyselinou karboxylovou s nižší hodnotou pKs ve vodě nerozpustné a vysrážejí se v roztoku. Nevýhodou u těchto směsí je, že se musí pro výrobu konzervačního prostředku používat stále různé karboxylové kyseliny s odlišnými hodnotami pKs. K zajištění, že se z předložených solí karboxylových kyselin při rozpuštění ve vodě zcela uvolní karboxylové kyseliny, se musí karboxylové kyseliny s nižší hodnotou pKs (například kyselina maleinová) přidat alespoň v ekvimolárních množstvích, vztaženo na karboxylové skupiny v kyselinách. Tím je limitován obsah účinné látky. Jestliže se při tomto uvolňování tvoří nerozpustné soli kyseliny karboxylové, tak se kromě toho musí v následné reakci oddělit.

Podstata vynálezu

Předložený vynález spočívá v základu úkolu vytvořit k použití nové prostředky k ošetřování potravin a krmiva, které nemají shora uvedené nevýhody a mohou se uživatelem snadno a bez problémů přimístit mezi ošetřované potraviny a krmivo. Přitom je přednostní výroba ve formě "pevného prostředku" s co možná nejvyšším obsahem účinné látky, která nevykazuje nebo vykazuje jen velmi malý vývoj zápachu. Tento koncový produkt musí mít dobré vlastnosti pro skladování, z hlediska tekutosti a zpracování.

Tento úkol se vyřeší napuštěnými solemi podle vynálezu, obsahujícími alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin, které jsou napuštěny 0,5 až 30 hmotn. % alespoň jedné tekuté kyseliny karboxylové, vztaženo na sůl kyseliny karboxylové.

Vynález se dále kromě toho týká konzervačních látek,

obsahujících napuštěné soli shora uvedeného složení. Přídavně mohou konzervační látky výhodně obsahovat alespoň jednu nosnou látku a/nebo pomocnou formulační látku a mohou být potaženy krycím prostředkem nebo poprašovacím prostředkem.

Vynález se dále týká způsobu výroby napuštěných solí spočívající v tom, že se alespoň jedna sůl kyseliny karboxylové nebo směsi karboxylových kyselin napustí alespoň jednou tekutou kyselinou karboxylovou až na koncentraci 30 hmotn. %, vztaženo na sůl kyseliny karboxylové.

Kromě toho se vynález týká způsobu výroby konzervačních látek, obsahujících napuštěnou sůl shora uvedeného složení, charakterizovaného tím, že se napuštěné soli, obsahující alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin, která je napuštěna 0,5 až 30 hmotn. % alespoň jedné tekuté karboxylové kyseliny, případně s alespoň jednou nosnou látkou a/nebo alespoň jednou pomocnou formulační látkou, promíchají a bez nebo za přídavku jednoho nebo více pojiv se aglomerují a následně se přednostně pomocí krycího prostředku, který při pokojové teplotě (23 °C) tuhne, vytvoří konzervační látky, přičemž krycí prostředek se přidává v takovém množství, že se obalí vznikající konzervační látky, a případně se provede další odorace například přídavkem vonné látky. Takto vyrobené konzervační látky se mohou výhodně ke zlepšení sypkosti přídavně ještě pokrýt jemně dispergovaným poprašovacím prostředkem.

Napuštěné soli nebo konzervační látky podle vynálezu mají výhodu, že se dosáhne redukce silně bodavého kyselého zápachu. Napuštěné soli obsahují výhodně účinnou látku ze 68 až 75 hmotn. %, přednostně 70 až 73 hmotn. %, zvláště přednostně 70 až 72 hmotn. %, jako součet vztažený na celkové množství v soli obsažené a přidané kyseliny karboxylové. Jak napuštěné soli tak i konzervační látky podle vynálezu poskytují dobře a rychle z pevné látky podíl kyseliny a mají dobré vlastnosti pro skladování, z hlediska tekutosti a zpracování.

Pod "tekutými organickými kyselinami", které jsou vhodné k napouštění solí kyseliny karboxylové, se rozumí kyseliny nebo směsi kyselin, které jsou tekuté při teplotách zpracování, přednostně při teplotě až 40 °C nebo nižší.

Výhodně se používají k výrobě napuštěných solí nebo k výrobě konzervačních látek organické C₁-C₈-mono- a/nebo dikarboxylové kyseliny a soli těchto C₁-C₈-mono a/nebo dikarboxylových kyselin. Jako soli jsou vhodné soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amonné soli. Přednostně se používají kyseliny jako kyselina mravenčí, kyselina octová a/nebo kyselina propionová, případně jejich amonné, vápenaté, lithnaté, sodné, hořečnaté a/nebo draselné soli. Přednostně se používají vápenaté, sodné nebo amonné soli. Principiálně jsou ale také možné jiné kyseliny jako například aminokyseliny, hydrokarboxylové kyseliny, oxokyseliny nebo minerální kyseliny jako HCl nebo H₂SO₄ a jejich soli, přičemž minerální kyseliny jsou méně přednostní. Mohou se používat jednotlivé soli nebo směsi různých solí karboxylové kyseliny nebo více karboxylových kyselin, které se napustí k výrobě napuštěných solí jednou nebo více kyselinami. Výhodně sestávají napuštěné soli ze solí jedné karboxylové kyseliny, které se napustí stejnou kyselinou karboxylovou. Zvláště přednostní jsou soli kyseliny mravenčí a/nebo kyseliny propionové, které jsou napuštěny kyselinou mravenčí a/nebo kyselinou propionovou v co možná nejkoncentrovanější podobě, například 99 %ní kyselinou mravenčí. Zvláště přednostní jsou napuštěné soli, které jsou vyrobeny ze solí kyseliny mravenčí a kyseliny mravenčí.

Napuštěné soli podle vynálezu vykazují v rentgenové strukturné analýze oproti běžným solím kyseliny karboxylové další pásma.

Napuštěné soli mohou být ke zlepšení manipulovatelnosti smíchány s dalšími látkami, například s nosnou látkou a/nebo poprášeny poprašovacím prostředkem.

Pod pojmem "napuštění" se rozumí, že se nanáší na předloženou sůl kyseliny karboxylové nebo na předložené pevné soli kyseliny karboxylové alespoň jedna při 40 °C nebo pod touto teplotou tekutá kyselina karboxylová, takže tekutá kyselina karboxylová, respektive karboxylové kyseliny vnikají do krystalů soli nebo krystalu soli. Toto se děje zpravidla za mírného ohřevu. Pro napuštění se nanáší alespoň jedna organická kyselina karboxylová v množství až 30 hmotn. % (= 30 hmotn. díly), vztaženo na sůl kyseliny karboxylové, respektive na soli kyseliny karboxylové, na sůl nebo soli, přednostně se nanáší karboxylová kyselina, případně karboxylové kyseliny v množství 0,5 až 30 hmotn. %, zvláště přednostně 15 až 25 hmotn. %, zejména 15 až 20 hmotn. %, vztaženo na komponenty soli, takže jako reakční produkt vzniká pevná substance. Při podílu kyseliny přes 30 hmotn. % se začínají krystaly soli slepovat, zčásti zůstává za těchto podmínek vedle nasycených solí volná kyselina karboxylová. Přimísením antiadhezního prostředku se mohou tyto slepené krystaly navzájem oddělit a volná karboxylová kyselina se může antiadhezním prostředkem absorbovat. Při podílu kyseliny přes 35 hmotn. % se reakční produkty slepují tak silně, že se vlivem volné karboxylové kyseliny obdrží pastovitá struktura. Tyto pastovité struktury se mohou v dalším pracovním kroku přidavkem antiadhezního prostředku a zpracováním například v hnětači zpracovat na granulát. Poněvadž při přídavku přes 30 hmotn. % volné kyseliny jsou potřebné další pracovní kroky a rovněž větší množství antiadhezního prostředku, jsou tato provedení z hospodářských důvodů méně přednostní. Principiálně se však mohou ke zlepšení tekutosti napuštěné soli přidat malá množství antiadhezního prostředku také při kyselině karboxylové pod 30 hmotn. %. Vhodné antiadhezní prostředky jsou například sipernáty, aerosily a/nebo tixosily.

Ve způsobu výroby napuštěných solí se tedy alespoň jedna sůl kyseliny karboxylové nebo směsi karboxylových kyselin napustí alespoň jednou karboxylovou kyselinou tekutou při 40 °C nebo pod touto teplotou o koncentraci až 30 hmotn. %, vztaženo

na předloženou sůl kyselina karboxylové, respektive na předložené soli kyseliny karboxylové.

Ve způsobu výroby se také může použít alespoň jedna karboxylová kyselina a může se přidat alespoň jedna sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin. Tento druh výroby je oproti použití soli nebo solí nepříznivý, takže za těchto podmínek, například při výrobě v hnětači, je nutná zvýšená potřeba energie.

Výhodně se způsob výroby napuštěných solí provádí při teplotě, která je určena teplotou tuhnutí použité karboxylové kyseliny. Způsob se provádí v teplotní oblasti 0 až 60 °C, přednostně 15 až 50 °C, zvláště přednostně 20 až 40 °C.

V přednostním provedení má sůl podle vynálezu ještě krycí prostředek a/nebo poprašovací prostředek na povrchu krystalu. Velikost krystalu napuštěné soli leží přednostně v oblasti pod 2,5 mm, přednostně mezi 10 μm a 2000 μm , zvláště přednostně mezi 300 μm a 1500 μm .

Pod konzervačními látkami podle vynálezu se rozumí konzervační látky obsahující napuštěné soli obsahující alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin, které jsou napuštěny alespoň jednou tekutou karboxylovou kyselinou. Tyto napuštěné soli se mohou v konzervačních látkách smíchat s jednou nebo více nosnými látkami a/nebo pomocnými formulačními látkami. Ve způsobu výroby konzervačních látek podle vynálezu se může směs aglomerovat bez přídavku nebo za přídavku pojiva. Na tyto konzervační látky se může následně ještě nanést při 20 °C vodou rozpustný nebo vodou bobnatelný krycí prostředek a/nebo jemně dispergovaný poprašovací prostředek, takže konzervační látky podle vynálezu mají povlak z krycího prostředku a/nebo poprašovacího prostředku.

Jako nosič se mohou použít porézní, organické nebo anorganické nosné materiály, jejichž velikost částic leží mezi

1 μm a 1 000 μm , přednostně mezi 5 μm a 100 μm .

Pro výrobu takovýchto sypkých aglomerátů s redukováným zápachem jsou principiálně vhodné všechny známé organické, případně anorganické porézní nosiče, pokud jsou odolné kyselinám. Příkladem jsou obilné otruby, perlit, jílové materiály, silikáty a křemičité kyseliny, přičemž přednostní jsou anorganické nosiče, poněvadž jejich vlastnosti se mohou lépe kontrolovat.

Dalšími použitelnými nosiči jsou například křemelina, drcený písek, jíl, nylonový prášek, nerozpustné oxidy kovu nebo nerozpustné soli kovu, aerosil, korund, rozemleté sklo, granit, křemen nebo pazourek, fosforečnan hlinitý, kaolin, bentonit, zeolity, křemičitan vápenatý, mastek, oxid titaničitý, aktivní uhlí nebo kostní moučka.

Jako nosiče se přednostně používají obilné otruby, silikáty, perlit nebo křemičité kyseliny v podílech mezi 10 hmotn. % a 70 hmotn. %, přednostně s 20 až 40 hmotn. %, vztaženo na hmotnost napuštěné soli.

Jako pojiva přichází ve způsobu podle vynálezu do úvahy voda a/nebo syntetické nebo přírodní polymery, například albumin, kasein, sojový protein, škroby, syntetické celulózové deriváty jako karboxymetylcelulóza, metylcelulóza, hydroxymetyl-, hydroxyetyl- a/nebo -propylcelulóza, polyetylglykol, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, želatina, karagen, chitosan, dextrin, alginaty, agar-agar, guma, arabikum, tragant, polyvinylalkoholy nebo jejich směsi.

Jako krycí prostředky se mohou použít vodou rozpustné polymery jako syntetické nebo přírodní polymery, například želatina, karagen, algináty nebo polyvinylpyrrolidon, organické kyseliny, jejich soli na za nízkých teplot tavitelné anorganické soli.

Jako krycí prostředky se přednostně používají polyetylenglykoly, polyvinylpyrrolidony nebo C₃ až C₁₄, přednostně C₃ až C₆ organické kyseliny a jejich soli, zejména kyselina citronová, kyselina fumarová, kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina benzoová a jejich soli nebo aminokyseliny a jejich soli.

V přednostním provedení způsobu výroby konzervačních látek podle vynálezu se vloží sůl kyseliny karboxylové do hnětače, napustí se organickou kyselinou, případně se přimísí nosič a následně aglomeruje a obaluje krycím prostředkem za přítomnosti nebo bez přítomnosti pojiva.

Napuštěné soli a/nebo částice nosné látky se smísí s krycím prostředkem, přičemž krycí prostředek sestává zpravidla z roztoku o vysoké koncentraci nebo taveniny vodou rozpustných nebo vodou bobtnatelných substancí, které se při teplotě místnosti (23 °C) tuhnou. Tento krycí prostředek se nanese na částice napuštěné soli a/nebo nosnou látku přednostně v ohřátém stavu a smíchá se s nimi. Přitom krycí prostředek tuhne na povrchu napuštěné soli a/nebo nosných částicích. Vhodnými provozními parametry hnětače dochází k aglomeraci různých částic do větších granulátů.

Velikost granulátů se může nastavit parametry způsobu například při míchání nebo při granulaci na fluidním loži, jakož také množstvím a druhem pojiva nebo také pozdějším proséváním nebo mletím. Granuláty mají přednostně střední průměr menší než 3 mm, zejména 0,3 až 1,3 mm. Případně může být v krycím prostředku, který slouží k obalování a aglomeraci, zbytková voda. Po aglomeraci nebo přímo po výrobě napuštěných solí se může zbytková voda vázat suchým a jemně dispergovaným poprašovacím prostředkem. Poprašováním lze také zabránit pozdějšímu slepování aglomerátů nebo napuštěných solí a případně nanést například sůl použité organické kyseliny (například mravenčan nebo propionát sodný nebo vápenatý) na aglomerát nebo soli. Při poprašování se rovněž může přidat

vonící nebo ochucovací látka, jako například vanilin, tecuaroma, citral nebo fruktin, čímž se přidavně docílí účinek překrývající zápach a atraktivizující například odběr zvířecího krmiva.

Krycí prostředky přednostně použité jako vazné tekutiny jsou vodou rozpustné nebo vodou bobtnatelné substance, které tuhnou při teplotě místnosti. Tím se lze zříci následujícího sušení, při kterém se vypaří vedle rozpouštědla nebo přidavné vody také zčásti organická kyselina.

Zvláště vhodné krycí prostředky pro aglomeraci a obalování jsou takové, které mají k zabránění deformaci aglomerátů při vyšší teplotě skladování teplotu měknutí nad 30 °C, přednostně nad 60 °C. Přednostně jsou používány takové krycí prostředky, které nepůsobí hodnotou pH snižující účinek adsorbovaných organických kyselin nebo ho případně ještě podporují nebo zesilují.

Jako krycí prostředek jsou vhodné například ohřáté cukernaté roztoky s vysokou koncentrací nebo roztoky mravenčanu, octanu nebo propionátu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Pomocí následného kroku s aplikací poprašovacího prostředku se může absorbovat obsah jejich zbytkové vody. Jako vazné tekutiny jsou vhodné především nízko tavitelné polyetylen glykoly jako například PEG 4000, taveniny kyseliny citronové, kyseliny adipové, kyseliny mravenčí nebo kyseliny benzoové, případně jejich soli a roztoky aminokyselin nebo směsi těchto kyselin o vysoké koncentraci. Používá se 0,5 až 80 hmotn. % vazné tekutiny, přednostně 10 až 25 hmotn. %, zvláště přednostně 5 až 15 hmotn. %, vztaženo na hmotnost granulátu.

Vhodné poprašovací prostředky jsou vedle porézních nosných materiálů jemně dispergované, mleté organické kyseliny, sipernáty, tixosily nebo aerosily. Poprašovacích prostředků se přidává pod 10 hmotn. %, přednostně mezi 0,1 a 5 hmotn. %.

Zpravidla se alespoň jedna sůl jedné nebo více organických kyselin vkládá do hnětače, například do Eirichova hnětače a při nízkém potřebě energie se napustí alespoň jednou organickou kyselinou. Může se však také postupovat tak, že se vloží do hnětače tekutina a dávkuje se sůl karboxylových kyselin. V tomto případě se musí pracovat s vyšší spotřebou energie.

Je třeba dbát o zajištění stejnoměrného napouštění a zabránit lokálnímu převlhčení, které vede k tvorbě hrudek. Po následujícím napouštění je v hnětači zkropená sůl kyseliny karboxylové ve formě pevných krystalů. Viskozita následně případně dávkované tekutiny pojiva musí být nastavena volbou odpovídající teploty k dosažení při odpaření jemného rozdělení velikostí kapek tak, že leží pod 1000 mPas, přednostně v rozmezí pod 100 mPas. S ohledem na teplotní rozdíl mezi ohřátou vaznou tekutinou a studenou napuštěnou solí tuhnu u tohoto provedení kapky vazné tekutiny zpočátku rychle. V dalším průběhu aglomerace narůstá teplota zásypu pomocí mechanicky a termicky přivedené energie podle typu vazného pojiva o 10 až 30 °C. Na již vytvořených aglomerátech se ukládají další kapky vazné tekutiny, které se z části navzájem koalizují. Přívod energie během aglomerace narůstá.

S poprašovacím prostředkem, který je shora uveden, se mohou přídatně přidat odorační prostředky. K tomu je principiálně vhodné množství vonných a ochucovacích látek, které se mohou volit podle pozdějšího použití aglomerátu. Podíl těchto vonných látek může činit pod 1 hmotn. %, přednostně 0,05 až 0,5 hmotn. %, vztaženo na granulát. Takto vyrobené aglomeráty jsou bezprašné, s redukováným zápachem a jejich podíl organických kyselin je snadno vodou rozpustný.

Napuštěné soli a/nebo konzervační látky podle vynálezu jsou vhodné k ošetření kyselinami nebo ke konzervování potravin a krmiv, k použití v silážích nebo ke zpracování kůže. Potravinami a krmivy se rozumí tráva, hospodářské užitkové

rostliny a/nebo míchaná výživa zvířat a materiály k jejich výrobě jako seno, ječmen, pšenice, oves, žito, kukuřice, rýže, sojové boby, semena, zbytky po cukrové třtině, cukrová třtina, semena řepky, podzimnice ojená, semena slunečnice, plevy pohanky, siláž, vlhké obilí, dužina, zrnina ale také mléčné náhražky, tekuté krmivo, směsné krmivo, minerální krmivo, silážované ryby nebo rybí moučka, mleté maso nebo kostní moučka.

Konzervační látky podle vynálezu mohou obsahovat ještě jiná aditiva, jako například minerálie, vitamíny, antibiotika nebo proteinové přísady. Zvláště mohou být v konzervačních látkách obsaženy další přísady s fungicidní nebo baktericidní vlastností jako formalin, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina benzoová, kyselina sorbová nebo hydrosulfid.

Napuštěné soli a/nebo konzervační látky podle vynálezu se ke konzervované látce přidávají výhodně v množství 0,1 kg až 25 kg, zejména 0,5 kg až 20 kg, zvláště přednostně 5 kg až 15 kg na tunu konzervované látky.

Příklady provedení vynálezu

(koncentrace použité kyseliny mravenčí 99 %/ kyseliny propionové 99 %)

A. Kyselina mravenčí

Příklad 1

V domácím hnětači (firma Braun) bylo umístěno 100 g mravenčanu sodného a bylo přidáno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. Kyselina byla absorbována za mírného nárůstu teploty z 22 °C na 40 °C. Vzniklý produkt (= napuštěná sůl) byl sypký a bez zápachu.

Příklad 2

V domácím hnětači bylo umístěno 100 g mravenčanu vápenatého a bylo přidáno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. Vzniklý produkt měl lehce bodavý zápach po kyselině mravenčí a vykazoval kohezivní chování, to znamená vzniklá napuštěná sůl byla mírně vlhká a nebyla dobře sypká.

Příklad 3

V domácím hnětači bylo umístěno 100 g mravenčanu draselného a přidáno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. Kyselina byla absorbována za mírného nárůstu teploty z 23 °C na 45 °C. Napuštěná sůl měla lehce bodavý zápach a vykazovala mírný sklon ke granulaci.

B. Kyselina propionová

Příklad 4

V domácím hnětači bylo umístěno 100 g kyseliny fumarové a bylo přidáno 15 hmotn. % kyseliny propionové. Produkt byl silně kohezivní a měl intenzivní zápach.

Příklad 5

Analogicky s předchozími příklady bylo v domácím hnětači umístěno 100 g mravenčanu sodného a přidáno 15 hmotn. % kyseliny propionové. Produkt je silně kohezivní a má intenzivní zápach.

Příklad 6

Ke 100 g mravenčanu vápenatého umístěného v domácím hnětači bylo přidáno 15 hmotn. % kyseliny propionové. Kyselina byla absorbována za mírného nárůstu teploty. Produkt měl intenzivní zápach a vykazoval kohezivní chování.

Příklad 7

V domácím hnětači bylo ke 100 g vloženého propionátu vápenatého přidáno 15 hmotn. % kyseliny propionové. Kyselina byla opět absorbována za nárůstu teploty z 23 °C na 29 °C. Produkt je sypký a má intenzivní zápach.

C. Výroba konzervačních látek

Příklad 8

V Eirichově hnětači (R02) bylo umístěno 1000 g mravenčanu sodného a napuštěno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. K 1000 g této směsi se přidá při 80 °C jako vazná tekutina 200 g taveniny mravenčanu sodného pomocí dvousložkové trysky z ohřívací nádoby. Vzniklé aglomeráty se popráší 44 g Sipernatu^R (= vysoce dispergovaná kyselina křemičitá, firma Degussa). Vzniklý produkt je sypký a bez zápachu.

Příklad 9

V Eirichově hnětači bylo umístěno 1000 g mravenčanu sodného a napuštěno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. K aglomeraci a obalování se přidá do mísícího prostoru pomocí dvousložkové trysky z ohřívací nádoby při 80 °C jako vazná tekutina 180 g koncentrovaného roztoku hroznového cukru. Vzniklé aglomeráty se popráší 45 g Sipernatu^R a 12 g citralu. Koncentrace kyseliny činí potom 59,5 %. Vzniklé aglomeráty jsou dobře sypké.

Příklad 10

Analogicky s příkladem 9 bylo v Eirichově hnětači umístěno 500 g mravenčanu sodného a napuštěno 15 hmotn. % kyseliny mravenčí. Následně bylo přidáno 500 g perlitu. Jako vazná tekutina se z ohřívací zásobní nádoby pomocí dvousložkové trysky do mísícího prostoru přidá při 170 °C 260 g taveniny kyseliny citronové. Vznikající aglomeráty se popráší 44 g

Sipernatu^R a 8 g vanilinu. Celková koncentrace tekutiny činí 29,7 %. Vzniklé konzervační látky jsou dobře sypké a bez zápachu. Analogicky s příklady 8 až 10 lze také napuštěné soli popsané v příkladech 1 až 7 převést na sypké konzervační látky s redukováným zápachem nebo bez zápachu.

Následující příklady 11 až 14 ukazují příkladně test stability při skladování u napuštěné soli (mravenčan sodný napuštěný 20 hmotn. % kyseliny mravenčí), která byla ošetřena různými krycími prostředky a/nebo poprašovacími prostředky (viz tabulka 1). Část množství napuštěných solí bylo dáno do chvějivého hnětače a 10 min bylo mícháno za přídavku aditiv (viz tabulka 1). Následně byla ocelová nádoba (průměr cca 40 mm) naplněna 15 až 20 mm pod okraj nádoby a uložena do vysoušecí skříně při 35 °C za zatížení (simulovaného kovovým lisovníkem), přičemž zatížení při simulovaném uložení odpovídá obvyklým podmínkám skladování, a testuje se po uvedené doby. Na základě malého průměru testovací nádoby a skladování pod tlakem je pro zjištění, zda je produkt volně tekutý nebo nikoliv, potřebné na nádobu klepat. Označení použitá v testu vytékání, která reprodukuje výsledek zkoušek mají následující význam:

- 1x lehce klepat, 2x lehce klepat a 1x klepat = produkt je volně tekutý,
- 3x klepat = produkt vykazuje spečeniny, je však v podstatě volně tekutý,
- 4x klepat, 5x klepat a více než 5x klepat = produkt je spečený a v podstatě volně nevytéká.

Tabulka 1: Stabilita skladování napuštěných solí

| Příklad | Doba skladování ve dnech | aditivum | test vytékání | označení |
|---------|--------------------------|--|-----------------|------------------------------|
| 11 | 7 d | 1% FK500LS ¹ | 1x klepat | lehce spečeno nakypřený |
| | | 2% FK500LS | 1x klepat | žádné spečení |
| | | 4% FK500LS | 1x lehce klepat | žádné spečení |
| | | 1% Sip.50S ² | 2x lehce klepat | spečeno |
| | | 2% Sip.50S | 1x lehce klepat | žádné spečení prachový |
| | | 4% Sip.50S | 1x lehce klepat | žádné spečení prachový |
| 12 | 14 d | 1% aerosil200 ³ | 3x klepat | spečeno |
| | | 2% aerosil200 | 2x klepat | lehce spečeno |
| | | 3% aerosil200 | 1x klepat | žádné spečení |
| | | 4% aerosil200 | - | |
| | | 5% aerosil200 | 2x klepat | žádné spečení prachový |
| | | 2% aerosil200 + 2% D17 ⁴ | 2x klepat | žádné spečení silně prachový |
| | | 2% D17 | 1x klepat | lehké spečení prachový |
| | | 5% D17 | 1x klepat | žádné spečení prachový |
| | | 2% R972 ⁵ + 2% kysl. benzoové | >5x klepat | silně spečený |
| | | 2% R972 + 2% kysl. Na-benzoová | >5x klepat | silně spečený |

| Příklad | Doba skladování ve dnech | aditivum | test vytékání | označení |
|---------|--------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------------|
| 13 | 7 d | 2% R972+ 2% K-sorbatu | >5x klepat | silně spečený |
| | | 4% R972 | 4x klepat | spečený |
| | | 2% R972 + 1% FK500LS | 1x klepat | žádné hrudky |
| | | 2% R972 + 2% FK500LS | 1x klepat | prachový žádné hrudky |
| | | 2% R972 + 2% zeolith ⁶ | 5x klepat | silně spečený |
| | | 2% R972 + 2% sorbit | >5x klepat | silně spečený |
| 14 | 7 | 1 hmotn.% Aerosil200 | 3x klepat | spečený |
| | | 2 hmotn.% Aerosil200 | 2x klepat | mírně spečený |
| | | 3 hmotn.% Aerosil200 | 1x klepat | mírně spečený |
| | | 4 hmotn.% Aerosil200 | 3x klepat | není spečený prachový |
| | | 5 hmotn.% Aerosil200 | 3x klepat | není spečený prachový |
| | | 2 hmotn.% kukuř. m. | >5x klepat | silně spečený |
| | | 5 hmotn.% kukuř. m. | 5x klepat | silně spečený |
| | | 2 hmotn. % D17 | 1x klepat | mírně spečený |
| | | 2 hmotn. % D17 | 1x klepat | není spečený prachový |
| | | 1 hmotn. % Aerosil200 + 2% R972 | 1x klepat | není spečený |
| | | 2 hmotn. % Aerosil200 + 2% R972 | 1x klepat | mírně spečený prachový |

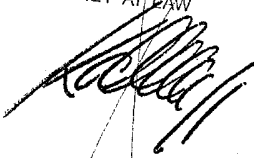
1, 2, 3, 4, 5 značí různé kyseliny křemičité firmy Degussa
6 značí zeolith firmy Degussa

D. Okyselení potravin

Příklad 15

Krmivo pro čuňata bylo ošetřeno 10 kg/t, respektive 20 kg/t napuštěné soli (mravenčan sodný/15 hmotn. % kyseliny mravenčí). Hodnota pH krmiva se snížila ze 6,4 na 5,5, respektive 5,1.

PETR KALENSKY
ATTORNEY AT LAW



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Napuštěné soli obsahující alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin, které jsou napuštěny 0,5 až 30 hmotn. % alespoň jedné tekuté kyseliny karboxylové, vztaženo na sůl kyseliny karboxylové.
2. Napuštěné soli podle nároku 1, vyznačující se tím, že sestává z alespoň jedné soli C₁-C₈-mono- a/nebo dikarboxylové kyseliny, která je napuštěna alespoň jednou C₁-C₈-mono a/nebo dikarboxylovou kyselinou.
3. Napuštěné soli podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahují alespoň jednu sůl kyseliny karboxylové ze skupiny kyselina mravenčí, kyselina octová nebo kyselina propionová, která je nasycena alespoň jednou karboxylovou kyselinou ze skupiny kyselina mravenčí, kyselina octová nebo kyselina propionová.
4. Napuštěná sůl podle nároku 1 až 3, vyznačující se tím, že kyselina karboxylová v solích kyseliny karboxylové a kyselina karboxylová pro napouštění soli jsou identické.
5. Napuštěná sůl podle nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že napuštěné soli obsahují alespoň jednu sůl jedné nebo více organických karboxylových kyselin ze skupiny amonných, draselných, sodných, lithných, hořečnatých nebo vápenatých solí.
6. Konzervační látky, vyznačující se tím, že obsahují napuštěnou sůl podle nároku 1.
7. Konzervační látky podle nároku 6, vyznačující se tím, že přídatně obsahují nosnou látku a/nebo pomocné formulační látky.
8. Konzervační látky podle nároku 6 nebo 7, vyznačující se

tím, že jsou potaženy při 20 °C vodou ředitelným nebo vodou bobtnatelným krycím prostředkem.

9. Konzervační látky podle nároků 6 až 8, vyznačující se tím, že krycím prostředkem jsou vodou rozpustné polymery, organické kyseliny, jejich soli nebo za nízkých teplot tavitelné anorganické soli.
10. Konzervační látky podle nároků 6 až 9, vyznačující se tím, že krycím prostředkem jsou polyetylenglykoly, polyvinylpyrrolidony nebo organické C₃ až C₁₄, přednostně C₃ až C₆, kyseliny a jejich soli, zejména kyselina citronová, kyselina fumarová, kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina benzoová, kyselina sorbová a jejich soli nebo aminokyseliny a jejich soli.
11. Konzervační látky podle nároků 6 až 10, vyznačující se tím, že přídatně nebo místo krycího prostředku je na povrch nanesen poprašovací prostředek.
12. Způsob výroby napuštěných solí podle nároku 1, vyznačující se tím, že se alespoň jedna sůl kyseliny karboxylové nebo směsi karboxylových kyselin napustí alespoň jednou tekutou kyselinou karboxylovou až na koncentraci 30 hmotn. %, vztaženo na sůl karboxylové kyseliny.
13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že se alespoň jedna karboxylová kyselina vloží do hnětače a dávkuje se alespoň jedna sůl kyseliny karboxylové nebo směs karboxylových kyselin.
14. Způsob výroby konzervačních látek podle nároku 6, vyznačující se tím, že se napuštěná sůl podle nároku 1 smíchá s jednou nebo více nosnými látkami a/nebo pomocnými formulačními látkami a aglomeruje se za nebo bez přídatku alespoň jednoho pojiva.

15. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že se konzervační látky pokryjí při 20 °C vodou rozpustným nebo vodou bobtnatelným krycím prostředkem a/nebo se k zajištění sypkosti konzervační látky popráší jemně dispergovaným poprašovacím prostředkem.
16. Použití napuštěných solí podle nároku 1 nebo konzervačních látek podle nároku 6 k ošetření kyselinou, ke konzervaci potravin a krmiva a k použití v silážích nebo k ošetření kůže.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW



1000 ...
1000 ...