
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7902506**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van mengsels van alkalimetaalzouten en calciumzouten van carbonzuren met 1-3 koolstofatomen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C51/42, C07C53/00.
- ⑦1 Aanvrager: Verdugt B.V. te Tiel.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7902506.
- ②2 Ingediend 30 maart 1979.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 oktober 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Verdugt B.V. te Tiel, Nederland.

Werkwijze ter bereiding van mengsels van alkalimetaalzouten en calciumzouten van carbonzuren met 1-3 koolstofatomen.

De formiaten, acetaten en propionaten van natrium en calcium zijn bekende conserveringsmiddelen, die voor verschillende doeleinden worden toegepast, bijvoorbeeld in veevoer en bij de broodbereiding. Voor vele van deze doeleinden worden mengsels van alkalimetaal- en calciumzouten gebruikt, bijvoorbeeld mengsels van natriumpropionaat met calciumpropionaat en/of calciumacetaat. Een praktisch bezwaar van deze zouten is, dat zij gewoonlijk slechts in poedervorm beschikbaar zijn, waardoor de producten zeer sterk stuiven, wat uiteraard bijzonder hinderlijk is bij het gebruik. In principe is het natuurlijk mogelijk elk van deze zouten in de vorm van goed gevormde kristallen te bereiden door ze uit een geschikt oplosmiddel langzaam te laten uitkristalliseren, maar dit leidt tot een onaanvaardbaar dure bereiding, terwijl ook het mengen van dergelijke grotere kristallen moeilijker is. Een granuleerbewerking van het poedervormige mengsel is in principe eveneens mogelijk, maar dit betekent een extra bewerking, terwijl voor het granuleren van commerciële hoeveelheden een zeer grote investering aan apparatuur nodig is.

Aanvraagster heeft in het verleden getracht het stuifprobleem op te lossen door mengsels te bereiden van 83 - 87% calciumpropionaat, 10 - 12% poedervormig natriumpropionaat en 3 - 5% water. Daarmee werd soms wel enige vermindering van het stuiven bereikt, maar de resultaten waren niet constant en het stuifprobleem werd er zeker niet mee opgelost.

In verband hiermee heeft men reeds voorgesteld vloeibare mengsels te bereiden, die eventueel ook het in dit soort producten toegelaten, als diergeneesmiddel en als antivriesmiddel werkzaam propyleenglycol, kunnen bevatten, zie de Nederlandse octrooiaanvragen 7612827 en 7710608. Hiermee wordt wel het stuifprobleem opgelost, maar noodgedwongen wordt bij het in de handel brengen van deze mengsels ook een hoeveelheid water getransporteerd, wat bij de steeds stijgende transportkosten een duidelijk nadeel betekent.

Verrassenderwijs werd nu gevonden, dat vrij water bevattende mengsels van de alkalimetaalzouten en calciumzouten in een bepaald traject van mengverhoudingen bij drogen poeders geven met een aan-

790 2506

zienlijk groter vulgewicht (en dus ook hoger schudgewicht) dan verkregen wordt bij drogen van de waterhoudende componenten alleen. Deze compactere poeders stuiven derhalve aanzienlijk minder of vrijwel niet meer, terwijl zij ook per gewichtseenheid minder volume innemen, wat
5 besparing aan transportkosten betekent.

De uitvinding verschaft derhalve een werkwijze ter bereiding van mengsels van alkalimetaalzouten en calciumzouten van carbonzuren met 1-3 koolstofatomen, die tot kenmerk heeft, dat men een vrij water bevattend mengsel van 50 - 95% van één of meer alkalimetaalzouten en 50 - 5%
10 van één of meer calciumzouten van deze zuren aan een droogbewerking onderwerpt.

Onder de alkalimetaalzouten verdienen in de praktijk de natriumzouten de voorkeur, omdat zij goedkoop en gemakkelijk beschikbaar zijn. De kaliumzouten zijn echter eveneens geschikt.

15 Opgemerkt wordt, dat uiteraard in de waterfase ionen van de verschillende zouten aanwezig zijn. In het geval, dat zouten van verschillende zuren aanwezig zijn kan door recombinate van de ionen het eindprodukt ook zouten bevatten, die niet als zodanig aan het uitgangsmengsel waren toegevoegd.

20 De voorkeur verdienende zoutmengsels zijn mengsels van 50 - 95% natriumpropionaat met één of meer calciumzouten. In het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan ternaire mengsels van 60 - 80% natriumpropionaat met 40 - 20% calciumpropionaat en/of calciumacetaat.

De werkwijze is uiterst eenvoudig uit te voeren. Vrij water bevattende mengsels van de zouten zijn gemakkelijk beschikbaar, vooral omdat
25 de zouten vaak langs de natte weg bereid worden. De mengsels behoeven, naar gebleken is, niet volledig vloeibaar te zijn; ook onverzadigde systemen, die reeds vast zout bevatten, zijn bruikbaar. De minimale hoeveelheid water wordt in feite bepaald door de droogapparatuur. Zo is er
30 apparatuur voor verstuivingsdroging beschikbaar, die nog pasta's kan verwerken en ook een mengsel met een dergelijk dik vloeibare consistentie kan gebruikt worden. Anderzijds kan de hoeveelheid water in het uitgangsmengsel willekeurig groot zijn, maar om economische redenen is het natuurlijk ongewenst overmatig grote hoeveelheden water te moeten ver-
35 dampen. Daarom gaat men bij voorkeur uit van een mengsel met een vastestofgehalte van ten minste 10% en nog meer bij voorkeur ten minste 20%.

Men kan iedere industriële droogmethode toepassen, terwijl zelfs

7902506

laboratoriummethoden in het algemeen geschikt zijn. De enige eis, waarmee men rekening moet houden, is dat men niet overmatig langzaam mag drogen, omdat dan een achtereenvolgend uitkristalliseren van de zouten zou kunnen optreden in plaats van een gelijktijdige uitkristallisatie, waardoor het effect vermoedelijk niet bereikt zou worden. Een dergelijke te langzame methode valt echter voor de praktijk toch al uit. In de praktijk bijzonder geschikte droogmethoden zijn drogen onder verstuiving en walsdrogen.

De verkregen mengsels zijn, zoals reeds vermeld, relatief zwaar en zijn weinig of niet stuivend, dit in tegenstelling tot de poeder-vormige zouten op zichzelf of droog bereide mengsels van deze poeder-vormige zouten.

In het geval van de binaire mengsels van alkalimetaalzout en calciumzout van verschillende zuren, bijvoorbeeld mengsels van natriumpropionaat met calciumacetaat verdienen, betrokken op het mengsel van de zouten, hoeveelheden calciumzout van 5 - 30 gew.% de voorkeur. In het geval van de binaire mengsels van alkalimetaal- en calciumzout van hetzelfde zuur, bijvoorbeeld mengsels van natrium- en calciumpropionaat, verdienen, betrokken op het zoutmengsel, hoeveelheden calciumzout van 10 - 40 gew.% de voorkeur. In het geval van de ternaire mengsels bedraagt de hoeveelheid alkalimetaalzout, bijvoorbeeld natriumpropionaat, betrokken op het zoutmengsel, bij voorkeur 60 - 80 gew.%, terwijl de verhouding van de beide andere componenten willekeurig gekozen kan worden.

Uiteraard kan men in de mengsels van de uitvinding verdere gebruikelijke toevoegsels opnemen, bijvoorbeeld propyleenglycol of een anti-samenkoekingsmiddel, zoals calciumfosfaat.

Het effect van de uitvinding wordt hieronder nader toegelicht aan de hand van vergelijkende proeven.

In alle gevallen ging men uit van een mengsel van 30% zout en 70% water. Dit mengsel werd verstoven in een droogtoren met een verdampingscapaciteit voor water van 30 kg/uur. De oplossing werd in de toren gevoerd met een temperatuur van 50°C; de drooglucht werd ingevoerd met een temperatuur van 300°C en het mengsel verliet de toren met een temperatuur van 120°C. Het produkt werd afgescheiden met behulp van een cycloon. De enige factor die derhalve gevarieerd werd was de samenstelling van het uitgangszout.

7902506

De bepaling van het vul- en schudgewicht van de monsters geschiedde volgens Din 53194 met behulp van een stamp-volume meter (fabrikaat J.Engelsmann, Ludwigshafen) met maatscilinder van 250 ml.

5 Het vulgewicht werd bepaald door de getarreeerde maatscilinder tot 250 ml met het te onderzoeken poeder te vullen en het gewicht van het poeder te bepalen. Het vulgewicht is $(1000/250) \times \text{gewicht poeder}$, uitgedrukt in kg/m^3 .

10 Vervolgens wordt het schudgewicht bepaald door de met poeder gevulde cilinder in de schudinrichting te plaatsen, waarna men het apparaat zolang laat werken tot het poeder een constant volume verkregen heeft. Stelt men dit volume op a , dan bedraagt het schudgewicht $(1000/a) \times \text{gewicht poeder}$, uitgedrukt in kg/m^3 .

- Tabel -

790 25 06

7902506

De resultaten van deze proeven zijn samengevat in de onderstaande tabel.

De resultaten van deze proeven zijn samengevat in de onderstaande tabel.

Samenstelling uitgangszout in %						Vulgewicht, kg/m ³	Schudgewicht, kg/m ³
Na-propionaat	K-propionaat	Ca-propionaat	Na-acetaat	Ca-acetaat	Ca-formiaat		
100						380	500
	100					340	400
		100				330	420
			100			280	400
				100		390	490
					100	450	730
90		10				480	610
85		15				500	630
70		30				570	770 a)
70		30				580	790 a)
95				5		440	580
70				30		720	960
69		30		1		680	900
66		29		5		680	900
70		5		25		650	840
60		20		20		680	900
	70	30				600	830
			80	20		510	650
80					20	660	850

a) Duploproeven.

C O N C L U S I E S :

1. Werkwijze ter bereiding van mengsels van alkalimetaalzouten en calciumzouten van carbonzuren met 1-3 koolstofatomen, met het kenmerk, dat men een vrij water bevattend mengsel van 50 - 95% één of meer alkalimetaalzouten en 50 - 5% van één of meer calciumzouten van deze zuren aan een droogbewerking onderwerpt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een zoutmengsel gebruikt dat 50 - 95% natriumpropionaat bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men een ternair zoutmengsel gebruikt, dat 60 - 80% natriumpropionaat bevat.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men het drogen onder verstuiving uitvoert.

=====