

發明專利說明書 200529768

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93136602

※申請日期：93.11.26

※IPC 分類：C01G

一、發明名稱：(中文/英文)

食品添加劑

FOOD ADDITIVE

A23L 1/304, 2/52,

A23K 1/175,

B22F 9/20

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞典商好根那公司

HOGANAS AB

代表人：(中文/英文)

克雷斯 林可維斯特

LINDQVIST, CLAES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞典好根那市

SE-263 83 HOGANAS, SWEDEN

國 籍：(中文/英文)

瑞典 SWEDEN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 胡柏
HU, BO
2. 佛德瑞 艾克羅
EKLUND, FREDRIK
3. 尼爾斯 強森
JONSSON, NILS
4. 佛瑞德克 皮爾森
PERSSON, FREDRIK

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA
- 2.-4. 均瑞典 SWEDEN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 瑞典；2003年11月26日；0303187-9

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於食品及飼料強化作用。更具體言之，本發明係關一種鐵粉，其可適合為食品及飼料添加劑，並可節省成本地生產。

【先前技術】

鐵係動物及人類營養物中之主要微量元素，其是血紅蛋白中血紅素及肌紅蛋白、細胞色素及幾種酶之成分。鐵的主要作用係其參與氧的運輸、儲存及利用。藉由攝取諸如蔬菜、肉及穀物之富含鐵之食物，均衡的飲食通常會滿足對鐵的需求。一個重要的鐵來源係穀物，諸如小麥麵粉。然而現代生產小麥麵粉的方法中去除了富含鐵之小麥粒外殼，此導致現在小麥麵粉的鐵含量低於以前生產的小麥麵粉。鐵缺乏症亦是營養不良的後果，此在發展中國家尤其盛行。由於含鐵過低之飲食會造成低出生重量、損害兒童的生長及認知發展並導致成年人疲勞，因此需要在食物中加入鐵。當將鐵加入多數人每日所吃之食物中時，當然就會達成鐵強化計劃之最好效果。

最普遍之方法係穀物產品諸如小麥麵粉、玉米粉、玉米片等的鐵強化，但亦可強化許多其它的產品。

鐵可以以許多不同形式加入食品及飼料。除了鐵的無機鹽諸如硫酸鐵及有機鹽諸如葡糖酸鐵或延胡索酸鐵外，亦可使用金屬鐵。主要有三種不同類型的元素鐵用於食品強化，即，還原鐵或海綿鐵、羰基鐵及電解鐵。

將經研磨氧化鐵與氫或一氧化碳於高溫下進行還原作用，其後細磨及磨粉該經還原鐵塊來製備還原鐵，還原鐵係自鐵礦石或粉狀階段製備之。該產物之純度取決於該氧化鐵的純度。當與電解粉或羰基粉相比時，該等產物之食品級鐵粉的純度係最低的。在以任何還原過程中所產生之鐵粉中最普遍的雜質係氧，其大多係以表面氧化物之薄膜被發現。基本的雜質包括碳、鎂、鋁、矽、磷、硫、鉻、錳、鎳及銅，其中許多以氧化物存在。該粒子尺寸係不規則且多孔，且其由許多小的等軸晶粒組成。

羰基鐵粉係由比其它鐵粉之粒子更細密的粒子組成，這些粉末係在熱及壓力下以一氧化碳處理經還原鐵而製備的，所生成之五羰基鐵隨後在受控條件下分解，而產生鐵粉及一氧化碳氣體。在此主要雜質為碳，且必須進一步於濕氫下進行還原作用以去除大部分碳。該鐵粉具有直徑尺寸介於0.5與10 μm 之間的粒子且係高純度。該等粒子在形狀上接近球形且很緻密及光滑。該等粒子之結構特徵係以洋蔥皮式樣排列的同心殼。該羰基的方法是昂貴的。

藉由堅硬脆性金屬(其經機械性粉碎)之電解沉積作用來製備電解鐵。電解鐵粉之粒子形狀係不規則的蕨葉樣樹枝狀，由此其獲得高表面係數。

作為食品添加劑之含鐵化合物的一個重要特點係該鐵之生物利用率，意即，人體吸收該鐵的效率。在現今用於食品及飼料富集的鐵粉中，羰基及電解粉末的生物利用率最高，但是相比於還原鐵粉的生產成本，該等粉末之生產成

本較高。因此具有高生物利用率且可節省成本生產純還原鐵粉具有吸引力，且為本發明之目標。

可以不同方法評估生物利用率，諸如活體外研究、動物研究或人類研究。鐵粉以及其它鐵化合物之生物利用率通常係以相對於硫酸鐵來進行量測。

【發明內容】

根據本發明，現已發現可由含有不規則形狀粒子之還原鐵粉獲得令人滿意的生物利用率，其中該鐵粉之AD:PD比低於0.3，其中AD係以公克/立方公分表示之表觀密度，且其中PD係以公克/立方公分表示之粒子密度。另外，以BET方法所量測該等鐵粉粒子的比表面積應為300平方公尺/公斤以上，較佳為400平方公尺/公斤以上，且平均尺寸粒子應在5與45微米之間，較佳係5與25微米之間。

應將強化量(約1至200 ppm)之此粉包含於食品或飼料中。

【實施方式】

起始物質

作為起始物質之氧化鐵可為天然赤鐵礦(Fe_2O_3)。另一選擇係使用從酸再生過程中所得副產物之鐵氧化物類型。為獲得具有所需特性之產物，該起始物質之粒子尺寸應較佳不超過55微米。

生產過程

該起始物質之還原係以氫氣或碳與氫氣之混合物來執行。該還原較佳係在帶式鍋爐於升至1100℃之溫度下執行。一個重要特點係該還原以此方式完成使得所得產物呈

粉末或輕微燒結之塊的形態，其可易於粉碎而不對粒子形狀及其它特性產生任何影響或僅產生輕微影響。

在第704026號英國專利中揭示一種用於產生為冶金目的之海綿鐵粉的方法。該專利教示：為獲得該粉，該起始物質之粒子尺寸應小於150微米(100篩目)且不應超過最終產物之粒子尺寸。其另外揭示：可以固態或氣態還原劑於形成經燒結海綿鐵塊之溫度下來還原起始物質。在冷卻後，將該燒結塊粉碎成所需尺寸。藉由實例特定地揭示了在1000°C之溫度下以活性炭還原磁鐵精礦。

第5 713 982號美國專利揭示了另一還原方法。該方法較佳係以此方式執行：於還原氣氛中將該氧化鐵粉遞增地加熱至約1200°F(649°C)，接著至約1400°F(760°C)且最後至約1500°F(816°C)。氫較佳用作還原氣氛。根據此已知方法，獲得粒子為圓形的鐵粉。確定該已知鐵粉可用於射出成型過程中。

根據本發明，已發現，為獲得令人滿意之溶解速率及生物利用率，在還原後獲得之該等鐵粒子應具有不規則之形狀。已發現，關鍵性特點係可藉由在比此美國專利中所揭示之溫度更高一些及/或更長一些的加熱時間下執行該氧化鐵粉之還原而獲得。作為一實例，在約1000°C之溫度下碳與氫氣之組合可用作還原劑。製備具有不規則形狀之粒子之鐵粉的確切條件可由熟悉此項技術者確定。

產物的表徵

該鐵粉之一重要及關鍵性特點係多孔及不規則之形狀及

因此造成之低表觀密度AD，已發現其較佳低於2公克/立方公分。另外，該鐵粉之孔應係開放的，以利於胃汁滲入該等鐵粒子從而產生足夠高之鐵的溶解速率。低程度的開孔率表現為接近於鐵之真實密度值的粒子密度值，其為約7.86公克/立方公分。接著已發現AD與PD之比率應低於0.3。

本文所用粒子密度(PD)係藉由使用一比重瓶裝置來量測，該裝置可讓液體在受控條件下流入至一確定體積之容器中之粒子的開孔中。粒子密度定義為以粒子質量除以包括內部閉合孔之粒子體積。作為液體者為所用99.5%乙醇溶液之5%。量測該比重瓶的重量、包括該鐵粉樣品之比重瓶重量及包括填滿滲透流體至確定體積之鐵粉樣品之比重瓶的重量。當已知該比重瓶之確定體積及該滲透流體之密度時，則可計算出粒子密度。

該等鐵粉粒子之粒子尺寸亦是影響溶解速率的參數。太粗之粒子尺寸對該溶解速率有不利的影響，而鐵粉太細之粒子尺寸會增加在處理中粉塵爆炸的危險。當平均粒子尺寸在5至45微米之間(較佳5至25微米之間)時可獲得足夠高的溶解速率。

生物利用率

吾人已用於評估該鐵粉生物利用率之方法包括將50公克鐵粉在pH 1及37°C之條件溶解於鹽酸之步驟。30分鐘後量測經溶解之鐵的量，並在下表2中列出其溶解速率。根據本發明，已發現在鹽酸中於37°C及pH 1條件下30分鐘後，該鐵粉之溶解速率應至少為40%重量比。

粉之溶解速率應至少為40%重量比。

雖然所揭示者特別係關於食品應用，但是很明顯根據本發明鐵粉亦可用於其它要求迅速溶解之領域中。

藉由以下非限制性實例進一步闡述本發明。

實例1

本實例揭示製備鐵粉的方法，如由溶解速率所量測該鐵粉具有高的生物利用率且可用於食品或飼料強化。

粒子尺寸5-20微米之赤鐵礦與粒子尺寸小於1毫米之活性炭混合。加入之活性炭的量為12重量%。所得之混合物在熔爐中於約1000°C下還原。在該熔爐末端加入氫氣且迫使氫氣以與該赤鐵礦材料流動相反的方向流動。所加入之氫氣的量係每噸還原鐵610立方公尺。將所得海綿鐵塊於一標準的粉碎裝置中輕輕壓碎且在一325篩目之篩網上過篩。

圖1係所生產之鐵粉的顯微照片。

實例2

除僅以氫執行該還原且所用起始物質係自酸再生過程中作為副產物獲得之氧化鐵外，重複實例1之方法。

圖2係根據此實例生產之鐵粉的顯微照片。

以下揭示根據以上實例1及2之新鐵粉A及B分別與當前用於食品強化之鐵粉間的比較，其中表1列出鐵粉之類型且表2列出該等鐵粉之特性。

表 1

鐵粉	鐵粉類型	粒子形狀	
A	還原氧化鐵	不規則	根據本發明
B	還原氧化鐵	不規則	根據本發明
C	還原氧化鐵	不規則	購得
D	還原氧化鐵	球形	根據第6589667號美國專利
E	還原氧化鐵	不規則	購得
F	還原氧化鐵	不規則	購得
G	還原氧化鐵	不規則	購得
H	電解	不規則	購得
I	碳基	球形	購得

表 2

鐵粉類型	表觀密度 (AD)g/cm ³	粒子密度 (PD)g/cm ³	AD/PD	比表面積 BET m ² /kg	溶解速率%
A	1.37	7.31	0.19	560	69-79
B	1.7	7.47	0.23	550	49.3
C	2.39	6.76	0.35	280	37-39
D	2.22	7.2	0.31	260	35-40
E	3.07	7.67	0.4	110	30-35
F	2.57	7.6	0.34	80	28-30
G	2.42	7.31	0.33	230	35-36
H	2.27	7.28	0.31	350	71-74
I	2.35	7.82	0.30	490	94-95

砷、汞及鉛在根據本發明之鐵粉中的含量均在所接受之用於食品強化之鐵粉的臨界限制之下。

【圖式簡單說明】

圖 1 係根據實例 1 生產之鐵粉的顯微照片。

圖 2 係根據實例 2 生產之鐵粉的顯微照片。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於強化食品之鐵粉。該粉末係由具有不規則形狀粒子之還原鐵粉組成，其中該鐵粉之AD:PD比低於0.3，其中AD(apparent density)係以公克/立方公分表示之表觀密度，而PD(particle density)係為以公克/立方公分表示之粒子密度。以BET方法所量測之該等鐵粉粒子的比表面積大於300平方公尺/公斤，且平均粒子尺寸介於5-45微米之間。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種鐵粉，其主要係由含有不規則形狀之粒子的經還原鐵粉組成，其中該鐵粉之 AD:PD 比低於 0.3，其中 AD(apparent density)係以公克/立方公分表示之表觀密度，而 PD(particle density)係以公分/立方公分表示之粒子密度，以 BET 方法量測該等鐵粉粒子之比表面積大於 300 平方公尺/公斤，且其中平均粒子尺寸介於 5-45 微米之間。
2. 如請求項 1 之鐵粉，其中該等鐵粉粒子的比表面積大於 400 平方公尺/公斤，較佳地大於 450，而最佳地大於 500，且平均粒子尺寸為 5-25 微米。
3. 如請求項 1 或 2 之鐵粉，其中該 AD:PD 比低於 0.27，較佳地低於 0.25。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之鐵粉，其中該鐵粉在鹽酸中於 37°C 及 pH 1 條件下 30 分鐘後的溶解速率為至少 40% 重量比。
5. 一種如請求項 1 至 4 中任一項之鐵粉之用途，其係用於食品、飼料或飲料中。
6. 一種經強化之物質，其包括食品或飲料及強化量之如請求項 1 至 4 中任一項之還原鐵粉。
7. 一種方法，其係用於製備如請求項 1 至 4 中任一項之經還原鐵粉，包括步驟：
 - 提供粒子尺寸小於 55 微米之氧化鐵粉末的起始物質；
 - 於低於 1100°C 之溫度下將該鐵粉還原成多孔的燒結塊；

-將所得塊壓碎並過篩，以得到具有所要粒子尺寸的鐵粉。

8. 如請求項7之方法，其中該氧化鐵係選自由天然赤鐵礦(Fe_2O_3)及從酸再生過程中所得副產物之氧化鐵所組成之群。
9. 如請求項7或8中任一項之方法，其中該還原作用係以氫氣或碳與氫氣之混合物進行。
10. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該還原作用係在一帶式鍋爐中執行。

十一、圖式：

圖1-鐵粉A

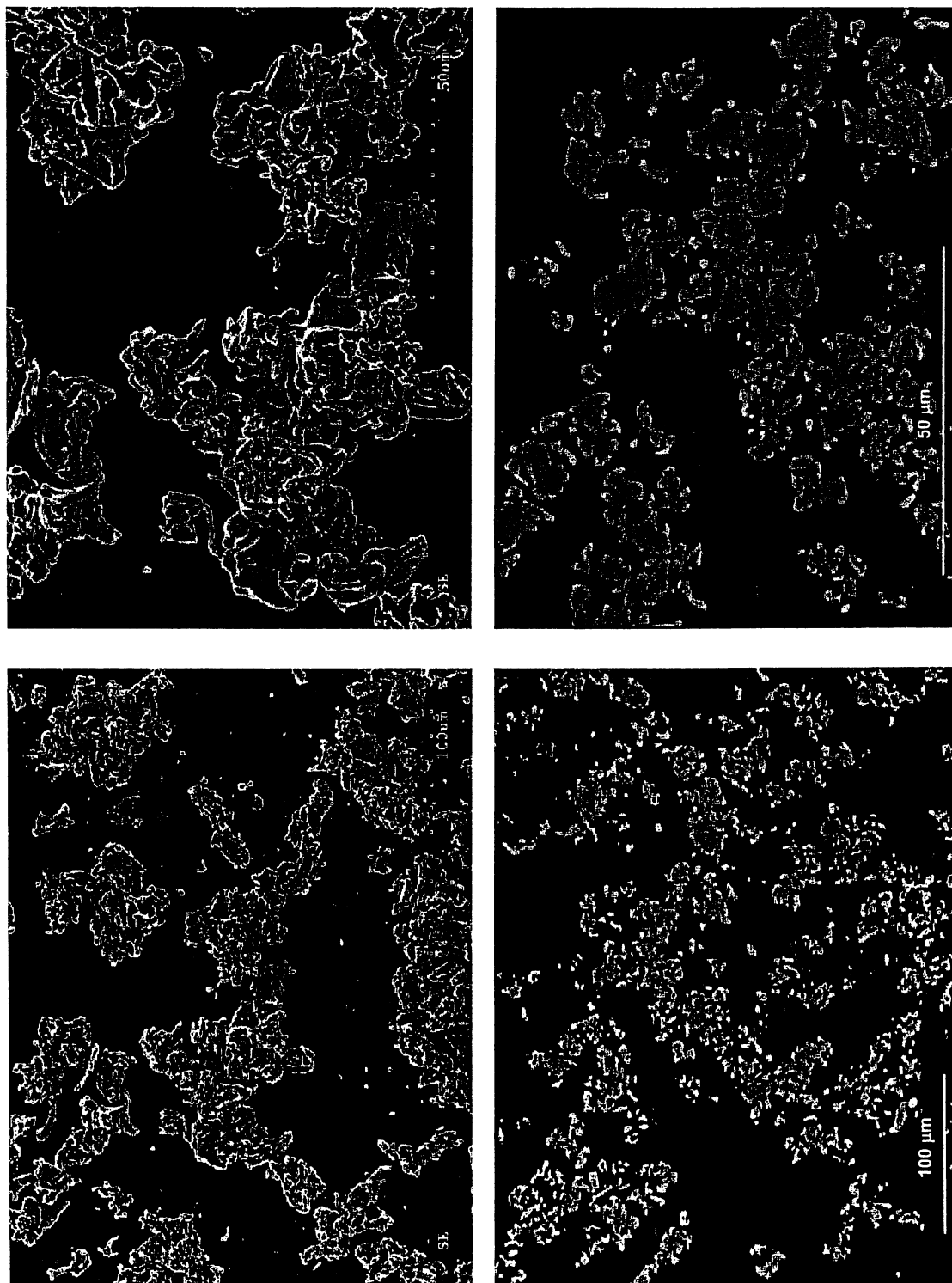
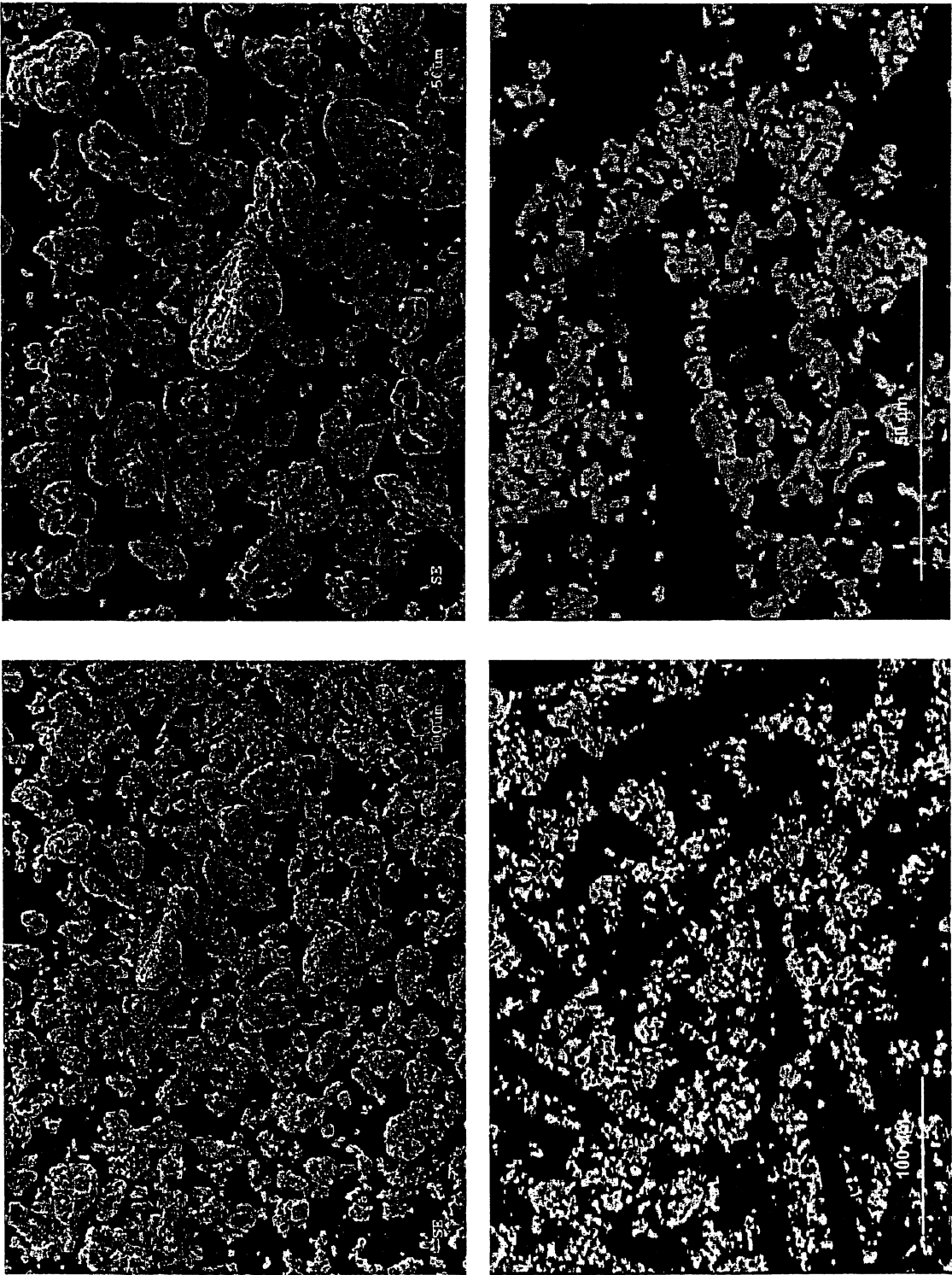


圖 2 - 鐵末B



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)