



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146973 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 5365/75

(51) Int.Cl.³: A 23 K 3/03

(22) Indleveringsdag: 27 nov 1975

(41) Alm. tilgængelig: 18 jun 1976

(44) Fremlagt: 05 mar 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 dec 1974 FI 3643/74

(71) Ansøger: *FARMOS-YHTYMAE OY; 20101 Åbo 10, FI.

(72) Opfinder: Heikki *Viitanen; FI, Matti *Merensalmi; FI, Leena *Oinonen; FI.

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor ApS

(54) **Stabiliseret, vandig foderkonserveringsopløsning indeholdende 35-40 pct's formalin, syre samt som stabiliseringsmiddel urinstof og methanol**

Det er kendt, at formalin sammen med andre stoffer kan anvendes som foderkonserveringsmiddel. Et konstateret faktum er også, at formalinet har en konserveringstabsformindskende virkning og en forbedrende virkning på næringsstofferne udnyttelse. Problemet har været formaldehydets polymerisation i opløsninger, selv om formalin ofte indeholder f.eks. methanol som polymerisationsinhibitor, samt det lave flammepunkt, fremfor alt i opløsninger, i hvilke der er anvendt uorganiske syrer, såsom svovlsyre, saltsyre, phosphorsyre.

En kendt og også i eksperimentelt øjemed anvendt metode består i først på ensileringstidspunktet at blande formalin og syre hver fra adskilte beholdere og i separat indstillelige forhold direkte i foderet ved hjælp af en særskilt blandingsanordning.

DK 146973 B

I praksis har denne metode imidlertid ikke vist sig anvendelig, nærmest på grund af formalinets polymerisation og vanskelighederne ved håndteringen af stærke syrer. Desuden giver formalin og syre, hvis de anvendes i samme opløsning, et bedre konserveringsresultat, end hvis hvert stof anvendes for sig.

Syremængderne i de nuværende formalinholdige konserveringsmidler har i almindelighed været ret små, kun 3-5 syreækvivalenter pr. liter.

For at få et bedre konserveringsresultat ville det være formålstjenligt, hvis syremængden kunne øges, hvilket skulle forårsage en sikrere sænkning af foderets pH. Ifølge de seneste undersøgelser giver en forholdsvis stor pH-sænkning kombineret med formalinets konserverende virkning de bedst mulige foderkonserveringsresultater. Hvis den anvendte syre f.eks. er salt- eller svovlsyre, medfører en forøgelse af syreandelen yderligere den fordel, at produktets pris synker i tilsvarende grad.

De nuværende formalinholdige konserveringsmidler indeholder for en overvejende del formalin, f.eks. forholdet 1 del syre til 2 dele formalin, såkaldt Viher-opløsning (Farmos Oy), hvilken beskrives i det finske patent nr. 43.941, og Sylade (Imperial Chemical Industries), som beskrives i DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.258.078, og i hvilken der tilmed foreslås 9 volumendele formalin pr. volumendel syre.

Det har nu overraskende vist sig, at de formalinholdige konserveringsopløsninger kan fås til at forblive klare, hvis forholdet mellem formalin og syre ligger indenfor relativt snævre grænser, hvilke grænser også ved konserveringsforsøg har vist sig at være betydeligt mere fordelagtige end de tidligere anvendte.

Opfindelsen angår en stabiliseret, vandig foderkonserveringsopløsning, indeholdende 35-40%'s formalin, syre samt som stabiliseringsmiddel urinstof og methanol, og foderkonserveringsopløsningen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at rumfangsforholdet mellem formalinet og 80%'s myresyre og/eller 80%'s svovlsyre og/eller 85%'s phosphorsyre, afhængigt af methanolindholdet på 4,5-8,9% beregnet på formalinet, ligger mellem 1:1,2 og 1:2,5, og at syreindholdet svarer til 8,5-13,5 syreækvivalenter pr. liter opløsning.

Med formalin menes en 35-40%'s formaldehyd-vand-opløsning, som indeholder methanol, og til hvilken der sædvanligvis yderligere er tilsat carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose, vinylacetattelomer eller en anden kendt formaldehydstabilisator.

Uafhængigt af, hvilket stabiliseringsmiddel der oprindeligt er tilført formalinet, tilsættes konserveringsmidlet ifølge opfindelsen 1-2 vægtprocent urinstof, fortrinsvis opløst i vand før indblandingen.

Med stabilisering menes, at opløsningen forbliver klar indenfor et bredt temperaturinterval (stuetemperatur til -20°C), samtidig med at flammepunktet forbliver tilstrækkelig højt.

En væske, hvis flammepunkt ligger under 55°C , anses for at være brændbar. Med de stabiliserede blandinger ifølge opfindelsen fås foruden en polymerisationsinhibivering også et tilstrækkeligt højt flammepunkt.

De følgende eksempler og tabeller belyser opfindelsen med nensyn til opløsningernes stabilisering. Procenttallene angår vægtprocenter, såfremt andet ikke angives.

Eksempel 1.

27,9 volumendele formalin, som indeholder 37% formaldehyd og 4,8% methanol,
20 volumendele stabiliseringsopløsning, som indeholder 17% urinstof og 83% vand,
46,8 volumendele 80%'s svovlsyre og
10 volumendele vand
blandes. Man får 100 volumendele af en opløsning, hvis flammepunkt ligger over 70°C , og som er holdbar i det mindste en måned uden at danne udfældning ved -20°C .

Eksempel 2.

31,0 volumendele formalin, flammepunkt 68°C , som indeholder 37% formaldehyd og 8,9% methanol,
10,1 volumendele stabiliseringsopløsning, som indeholder 17% urinstof og 83% vand,
37,4 volumendele 80%'s svovlsyre og
26,1 volumendele vand

blandes. Man får 100 volumendele af en opløsning, hvis flammepunkt er 70°C, og som er holdbar uden at danne udfældning ved -20°C i det mindste en måned.

Eksempel 3.

31 volumendele formalin, flammepunkt 68°C, som indeholder 37% formaldehyd og 8,9 % methanol,
10 volumendele stabiliseringsopløsning, som indeholder 17% urinstof og 83% vand,
42,1 volumendele 80%'s svovlsyre og
20,9 volumendele vand
blandes. Man får 100 volumendele af en opløsning, hvis flammepunkt er 70°C, og som er holdbar uden at danne udfældning ved -20°C i det mindste en måned.

Eksempel 4.

18,6 volumendele formalin, som indeholder 37% formaldehyd og 4,5% methanol,
46,8 volumendele 80%'s svovlsyre,
10 volumendele stabiliseringsopløsning, som indeholder 17% urinstof og 83% vand, og
29,5 volumendele vand
blandes. Man får 100 volumendele af en opløsning, hvis flammepunkt ligger over 70°C, og som er holdbar uden at danne udfældning ved -20°C i det mindste en måned.

Eftersom der i eksemplerne er anvendt koncentreret, 80%'s svovlsyre, svarer volumen af den opnåede opløsning ikke til summen af bestanddelenes volumenmængder.

Eksempel 5.

31,0 volumendele formalin, som indeholder 40% formaldehyd,
37,8 volumendele 85%'s phosphorsyre,
10,0 volumendele stabiliseringsopløsning og
21,2 volumendele vand
blandes. Den opnåede opløsnings flammepunkt ligger over 70°C, og opløsningen er holdbar ved -20°C uden at danne udfældning. Opløsningen indeholder 11,1 syreäkv./l opløsning.

Tabel 1

Stabiliseringsforsøg

Konserveringsopløsningens flammepunkt og klarhed ved forskellige svovlsyremængder.

Til en grundopløsning, som indeholder

31 volumenprocent formalin (37% formaldehyd og 8,9% methanol) og

10 volumenprocent stabiliseringsopløsning (17% urinstof og 83% vand),

sættes de i tabellen angivne svovlsyremængder.

Opløs- ning	Indhold af syre- ækv. pr. 1 opløsning.	H ₂ SO ₄ (80%'s) (vol.-%)	H ₂ O (vol.-%)	Flamme- punkt (°C)	Flammepunkt (°C) efter op- bevaring fryser	Udfældning				1 måned +22 -20 (°C)
						7 døgn +22 -20 (°C)	11 døgn +22 -20 (°C)	14 døgn +22 -20 (°C)	18 døgn +22 -20 (°C)	
a	9,24	32,8	30,7	67	64 (14 døgn)	64 (14 døgn)	-	-	-	(+)
b	10,54	37,4	26,1	67			-	-	-	-
c	11,87	42,1	20,9	70			-	-	-	-
d	13,19	46,8	15,8	>70			-	-	-	-
e	14,52	51,5	11,5	>70			-	-	-	+
f	15,85	56,2	6,8	>70			-	-	-	+
g	17,14	60,8	0,9	>70	>70 (14 døgn)	>70 (14 døgn)	-	-	-	+

Formalinets flammepunkt 68°C.

+ = udfældning

(+) = uklar

- = klar opløsning.

Tabel II

Stabiliseringsforsøg.

Konserveringsopløsningens flammepunkt og klarhed ved forskellige formalinmængder.

Til en grundopløsning, som indeholder

10 volumenprocent stabiliseringsopløsning (17% urinstof og 83% vand) og

46,8 volumenprocent svovlsyre (80%'s),

sættes de i tabellen angivne formalinmængder, hvorved opløsningen indeholder 13,2 syrekv./l opløsning.

Op- løs- ning	Formalin H ₂ O (vol.-%)	Flamme- punkt (°C)	Flammepunkt (°C) efter op- fra bevaring fryser	Udfældning										
				1 døgn (°C)	2 døgn (°C)	4 døgn (°C)	7 døgn (°C)	11 døgn (°C)	19 døgn (°C)	22 døgn (°C)	22 døgn (°C)	22 døgn (°C)	22 døgn (°C)	22 døgn (°C)
1	15,5	33,1	> 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	(+)
2	18,6	29,5	> 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	21,7	25,8	> 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	24,8	22,9	> 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	27,9	19,0	> 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	31,0	15,0	> 70	-	-	-	-	-	-	-	(+)	-	+	+
7	34,1	12,0	> 70	-	-	(+)	-	+	-	+	-	-	+	+
8	37,2	9,5	> 70	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+
9	40,3	6,4	> 70	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+
10	43,4	2,6	> 70	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+
11	46,5	0,5	> 70	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Formalinet indeholder 37% formaldehyd og 4,8% methanol.
Flammepunkt 70°C.

Af tabellerne I og II fremgår det, at opløsningerne forbliver klare i længere tid indenfor meget snævre grænser, nemlig ifølge tabel I (i hvilken formalinet indeholder 8,9% methanol), når forholdet formalin:syre er 1:1,2-1:1,5 (b,c,d), og ifølge tabel II (hvor formalinet kun indeholder 4,8% methanol) indenfor grænserne formalin:syre 1:1,68 til 1:2,5 (2,3,4,5). Forskellen beror åbenbart på de forskellige methanol-koncentrationer. Indenfor disse grænser er opløsningerne forblevet klare i en måned mellem stuetemperatur og -20°C , og flammepunktet har været 67 til $> 70^{\circ}\text{C}$. Erfaringen viser, at en opløsning, som har holdt sig klar en måned, fortsat forbliver uforandret.

Udførte konserveringsforsøg har givet meget gode resultater. Disse resultater fremgår af det følgende eksempel.

Forsøg 1.				
Forsøgsop- løsningernes sammensætning	Myresyre	Forsøgs- opløsning 1	Viher- opløsning	Pressefoder
Formalin vol.-%		35	55	
H ₂ SO ₄ (80%'s) vol.-%		44	-	
Eddikesyre vol.-%		-	24	
Vand vol.-%		21	21	
Syreåkv./1 opl.	21,2	12,4	4,2	
Pressesaftens indhold:				
Tørstof (%)	5,69	5,19	5,16	5,72
Protein (%)	1,66	1,35	1,31	1,80
Det konserverede foders kvalitet:				
pH	3,8	4,1	4,2	4,2
Råprotein i tørstof	22,1	22,4	22,1	20,7
Fordøjeligt rå- protein g/foderenhed	183	192	190	181

Ved alle forsøg anvendes 5 liter konserveringsopløsning/foderton.

Man kan altså konstatere, at for forsøgsopløsning 1 afgik mindre mængder tørstof og protein med pressesaften fra siloen end ved foder konserveret med myresyre og ved pressefoder. Derimod er de tilsvarende

værdier i det store og hele de samme for Viher-opløsningen og forsøgsopløsning 1, selv om forsøgsopløsning 1 indeholdt betydeligt mindre formalin end Viher-opløsningen.

I det følgende forsøg undersøgtes mængderne af dannet CO_2 , hvilken dannelse er et tegn på urene gæringsprocesser i fodermassen.

Forsøg 2.

	Myresyre (80%'s)	Forsøgs- opløsning 1	Viher- opløsning
Mængde CO_2 g/foderton	289	0	37

Også i denne henseende gav forsøgsopløsning 1 bedre resultater end de øvrige. Fra pressefoderet afgik så meget gas, at det hele ikke kunne opsamles.

Forsøg 3.

Forsøgsop- løsningernes sammensætning	Myresyre (80%'s)	Forsøgs- opløsning 2	Forsøgs- opløsning 3	Pressefoder
Formalin vol.-%		26	26	
H_2SO_4 (80%'s) vol.-%		31	47	
Vand		43	27	
Syreækv./1 opl.	21,2	8,74	13,25	
Foderets kvalitet:				
pH	4,39	4,17	3,94	4,84
Mælkesyre (%)	0,48	1,23	0,95	1,14
Eddikesyre (%)	0,21	0,47	0,29	0,74
Propionsyre (%)	0,09	0,06	0,06	0,10
Opløseligt N af tot.N	50,4	46,2	39,9	57,7
Pressesaftens proteinindhold (%)	1,48	1,36	1,34	1,64

Ved alle forsøgene anvendes 5 liter konserveringsmiddel/foderton.

Det er klart, at den i de foregående forsøg anvendte mængde opløsning af konserveringsmidlet kan variere noget, afhængigt af foderets kva-

litet og andre faktorer. En egnet mængde er i almindelighed 4-6 liter/foderton.

Af resultatet kan man drage den slutning, at syretilførselen har en pH-sænkende effekt. I forsøget anvendes konserveringsmiddelopløsningen, så at hver foderton kommer til at indeholde syre på følgende måde:

Myresyre	80 ækvivalenter
Forsøgsopløsning 1	44 ækvivalenter
Forsøgsopløsning 2	66 ækvivalenter.

Stærkere end syretilførselen er dog formalinets og syrens kombinerede effekt, når ovennævnte forhold anvendes. Når konserveringsmiddelopløsningerne har haft et formalin:syre-forhold på 1:1,2 (forsøgsopløsning 2), har dannelsen af ønskede syrer været mest fremtrædende. Endnu stærkere har syredannelsen været i pressefoder. Imidlertid er dets pH ikke sunket til det ønskede niveau.

Forsøg 4			
Forsøgsopløsningernes sammensætning	Forsøgsopløsning	Viheropløsning	Pressefoder
Formalin vol.-%	21	55	
H ₂ SO ₄ (80%'s)	47	-	
Eddikesyre		24	
Syreækv./l opl.	13,25	4,2	
Foderets kvalitet:			
pH	4,2	5,1	5,3
NH ₄ -N (%)	0,024	0,028	0,071
Rent protein (%)	2,7	2,8	1,5
Sukker (%)	0,6	1,6	0,2
Mælkesyre (%)	3,0	2,1	1,5
Konsumerbarhed: kg/slagte kreatur/døgn	26,5	25,2	21,5
Fordøjeligt råprotein g/foderenhed	202	211	178

Forsøgsopløsning 4 har bevirket en kraftig mælkesyredannelse, hvilken sammen med den tilførte syre har haft en stærk pH-sænkende virkning. Den mindre syremængde og den større formalinmængde i Viheropløsningen har forsinket mælkesyregæringen. Forsøgsopløsning 4's mindre formalinmængde har været tilstrækkelig til at beskytte foderet mod proteintab.

Tabel III

Stabiliseringsforsøg.

Konserveringsopløsningens flammepunkt og klarhed.

Til en grundopløsning, som indeholder

10 volumendele stabiliseringsopløsning (17% urinstof og 83% vand) og

31 volumendele formalin (35,2% formaldehyd og 4,3% methanol)

tilføres myresyre på følgende måde:

Op- løs- ning	Indhold af syre- ækv./1 opl.	HCOOH 80%'s vol.dele	H ₂ O	Flammepunkt straks 11,5 mdr.		Udfældning					
						8 dogn +22 (°C)	5 dogn -22 (°C)	11,5 dogn +22 (°C)	11,5 dogn -22 (°C)	11,5 dogn +22 (°C)	11,5 dogn -22 (°C)
1	13,57	64,0	0	57	51	-	-	-	(-)	(-)	+
2	12,2	57,6	6,4	63	44	-	-	-	-	(-)	(-)
3	10,85	51,2	12,8	65	63	-	-	-	-	-	-
4	9,4	44,8	19,2	55	48	-	-	-	(-)	(-)	(-)

- = klar

(-) = meget svag udfældning

+ = udfældning.

Tabel IV

Konsumerbarhed	Pressefoder	Viher-opløsning	Viher-syre*)	Propion- + svovlsyre
kg/dyr/døgn	18,2	19,7	21,0	18,6
Vægtforøgelse kg	69,3	84,6	102,0	83,5
Vægtforøgelse g/døgn	598	730	879	720

*) Viher-syren ifølge opfindelsen indeholder

svovlsyre H ₂ SO ₄	42,0%
formalin, 40% HCHO	25,0%
urinstof (NH ₂) ₂ CO	1,7%
vand H ₂ O	31,3%.

Af det ovenfor anførte fremgår det altså, at konserveringsopløsningerne opfylder såvel til stabilisering som til foderkonservering meget strengt stillede fordringer.

P A T E N T K R A V

Stabiliseret, vandig foderkonserveringsopløsning, indeholdende 35-40%'s formalin, syre samt som stabiliseringsmiddel urinstof og methanol, k e n d e t e g n e t ved, at rumfangsforholdet mellem formalinet og 80%'s myresyre og/eller 80%'s svovlsyre og/eller 85%'s phosphorsyre, afhængigt af methanolindholdet på 4,5-8,9% beregnet på formalinet, ligger mellem 1:1,2 og 1:2,5, og at syreindholdet svarer til 8,5-13,5 syreækvivalenter pr. liter opløsning.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2994/69 (fremlæggeskrift nr. 131755)
DE offentliggørelseskrifter nr. 2258078, 2333794.