(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 600**

(51) Int. Cl.:
A23K 3/00 (2006.01)
A01N 37/02 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **02008554 .4**
(86) Fecha de presentación : **17.03.1998**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1222862**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.07.2002**

(54) Título: **Disoluciones de ácido propiónico, amoniaco, propanodiol y agua, y su empleo.**

(30) Prioridad: **21.03.1997 DE 197 12 040**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(73) Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Kaesler, Bruno;**
Müschen, Hans;
Streicher, Harald y
Samson, Wolfgang

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Disoluciones de ácido propiónico, amoniaco, propanodiol y agua, y su empleo.

La presente invención se refiere a disoluciones de ácido propiónico, amoniaco, propanodiol y agua, así como, en caso dado, otras substancias auxiliares, y a su empleo en la alimentación de animales.

El empleo de ácido propiónico y sus sales o ésteres como aditivo conservante a piensos de los más diversos tipos es conocido desde hace tiempo (DE/OS 20 19 125, DE/OS 20 19 972). Sobre todo se emplea en la conservación de piensos, como piensos mixtos y cereales, frutos de vaina o desechos de productos alimenticios. La acción de ácido propiónico, así como sus sales, se basa en una acción biocida y biostática duradera (Zbl. Bakt. II, 125, H. 1, 100, 1970).

En el caso de empleo de ácido propiónico puro como agente conservante se dificultan almacenaje y aplicación debido a la acción corrosiva y al olor desagradable, así como a la acción irritante del ácido. Debido a estos inconvenientes, en lugar de ácido puro, en muchos casos se emplean sus sales, en especial la sal sódica o potásica, o sus ésteres. En el caso de empleo de sales o ésteres es desfavorable que se pierda una cantidad considerable de la actividad biocida y biostática de ácido propiónico.

La DE 195 34 490 A1 describe disoluciones acuosas constituidas por un 35 a un 42% en peso de ácido propiónico, un 30 a un 40% en peso de ácido fórmico, un 5 a un 10% en peso de amoníaco, y un 10 a un 30% en peso de agua, y su empleo en la alimentación de animales.

La US 4.847.067 describe una composición para la conservación de cereales en depósitos metálicos, que contienen sales de ácido propiónico.

La US 4.806.353 describe un agente conservante constituido por una sal de ácido propiónico, un agente de fluidez y un agente humectante.

La EP 411 827 describe composiciones acuosas que contienen ácido octanóico y ácido fórmico.

Por la EP-B-0 122 979 se conoce la acción deshidratante de propilenglicol casi anhidro en la conservación de piensos para peces. Para la protección contra enmohecimiento, a los piensos para peces se añade además un 0,1% en peso de propionato de calcio. El procedimiento descrito para la conservación de piensos para peces es inapropiado debido a la elevada cantidad de propilenglicol (un 17 a un 50% en peso, referido al peso de pienso), y a la cantidad reducida de ácido propiónico para la conservación de otros piensos para animales.

La DE/OS 35 00 187 describe un preparado farmacéutico estable para el tratamiento de cetonemia en vacas paridas a partir de propionato de calcio, dextrosa, propilenglicol y otros aditivos, como vitaminas, sales minerales y/o aminoácidos.

Por la EP-A-0 241 400 son conocidas disoluciones acuosas de propionato amónico, que se obtuvo mediante mezclado de 2 moles de ácido propiónico con un mol de bicarbonato amónico, y al menos un 5% en peso de propilenglicol. De estas disoluciones acuosas es desfavorable su contenido en agua, demasiado elevado para una aplicación concentrada de propionato amónico, de al menos un 15% en peso, debido a lo cual se reduce la eficacia del ácido propiónico.

En la DE/OS 26 44 351 se describen mezclas líquidas de propionato amónico, propilenglicol y agua, ascendiendo la proporción molar propionato amónico: propilenglicol a 1:0,1 hasta 1:0,7, y la proporción molar propionato amónico:agua a 1:2,0 hasta 1:3,5. El contenido en agua de la mezcla líquida se sitúa con ello en un intervalo de un 20 a un 30% en peso, y es demasiado elevado para una aplicación amplia del agente conservante. En el caso de humedad residual creciente del pienso a conservar, las cantidades de aplicación se deben aumentar claramente.

Por este motivo, y debido al contenido en agua elevada, las disoluciones descritas en la EP-A-0 241 400 y DE/OS 26 44 351 se pueden emplear de manera segura para la conservación sólo en piensos que tienen una humedad residual máxima de hasta un 20%. En el caso de humedades residuales más elevadas del pienso se llega frecuentemente a la descomposición de los piensos.

Para una conservación óptima de piensos, el agente conservante debía presentar una serie de propiedades positivas, como por ejemplo

1. acción corrosiva nula o reducida,
2. acción cáustica nula o reducida,
3. acción biocida y/o biostática elevada y/o duradera,
4. buena aplicabilidad de agente conservante (a modo de ejemplo buena miscibilidad con los productos alimenticios a conservar),
5. olor reducido (es decir, presión de vapor reducida del agente conservante sobre la disolución),
6. contenido en agua lo más reducido posible (es decir, cantidad de aplicación reducida, eficacia elevada),
7. propiedades destructoras de materiales nulas o reducidas (es decir, deterioro nulo de juntas, válvulas y otros).
8. congelación nula del agente conservante a bajas temperaturas,
9. reducción suficiente del valor de pH del producto alimenticio a conservar.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición disoluciones de conservantes que presentaran una acción corrosiva nula o reducida, un olor nulo o reducido, que no fueran corrosivos, y que presentaran una eficacia elevada, que presentaran por otra parte un punto de congelación suficientemente reducido para fines prácticos.

Se descubrió que se pueden conseguir las propiedades deseadas con una disolución constituida esencialmente por

un 78,0 a un 93,0% en peso de ácido propiónico,

un 0,5 a un 5,0% en peso de amoniaco,

un 1,0 a un 6,0% en peso de propanodiol,

un 0,1 a un 10,0% en peso de agua,

que contienen adicionalmente hasta un 15% en peso de al menos otro ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, con la condición de que la suma de componentes aislados se adicione para dar un 100% en peso.

Las disoluciones según la invención contienen un 78 a un 93% en peso de ácido propiónico, preferentemente un 85 a un 93% en peso, de modo especialmente preferente un 87 a un 92% en peso.

El amoniaco contenido en las disoluciones se sitúa en un intervalo de un 0,5 a un 5,0% en peso, preferentemente entre un 2,0 y un 4,0% en peso.

Se debe entender por propanodiol propilenglicol y trimetilenglicol, que están contenidos en la disolución ventajosamente en un intervalo de un 1 a un 6% en peso, preferentemente entre un 1 y un 4% en peso, de modo especialmente preferente entre un 2 y un 4% en peso.

El contenido en agua de las disoluciones asciende a un 0,1 hasta un 10% en peso, preferentemente un 0,1 a un 6% en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 3% en peso, para la alta eficacia biológica de las disoluciones.

Las disoluciones según la invención pueden contener además substancias tensioactivas y/o al menos otro ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, como ácido fórmico, ácido acético, isobutírico, n-butírico, n-valérico, 2-metilbutírico, levulínico, sórbico, benzoico, acrílico y metacrílico, así como sus sales alcalinas o alcalinotérreas habituales en agricultura, así como sus sales amónicas o sus mezclas, ventajosamente se emplea como ácido adicional ácido fórmico o ácido acético, y/o sus sales.

Como substancias tensioactivas son apropiados, a modo de ejemplo, todos los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, o sus mezclas, en tanto sean apropiados para la alimentación de animales, como poliglicoléster, poliglicerinéter de alcoholes grasos, ésteres sacáricos (ésteres, a modo de ejemplo, de sacarosa y ácidos grasos alimenticios), glicéridos sacáricos (mezclas de ésteres de sacarosa y mono- y diglicéridos de sacarosa), copolímeros de polioxietileno/polioxipropileno (peso molecular medio de 6.800 a 9.000, mono-, di- o triésteres de glicerina, como mono- y diglicéridos de ácidos grasos alimenticios con ácidos carboxilícos inferiores, como ácido cítrico, ácido acético, ácido láctico, ácido monoacetil- y diacetiltartárico, ácido tartárico o mono- y diglicéridos con ácidos grasos alimenticios, ésteres o etoxilatos de sorbitano, etoxilatos de ésteres de ácidos grasos, alquiléteres etoxilados de ácidos grasos superiores, o lecitina.

Como substancias tensioactivas se citan, a modo de ejemplo, substancias como los diferentes tipos Brij®, es decir, cetil-, lauril- oleil o estealiléteres con 2 a 100 unidades polioxietileno, los diversos tipos Myrj®, es decir, estearatos con 8 a 100 unidades polioxietileno (=POE), los diversos tipos Span®, como Span 20 (monolaurato de sorbitano, Span 40 (monopalmitato de sorbitano), Span 60 (monoestearatos de sorbitano) o Span 80 (monooleatos de sorbitano), los diversos tipos Tween®, como Tween 20 (POE-(20)-monolaurato de sorbitano), Tween 40 (POE (20)-monopalmitato de sorbitano), Tween 60 (POE (20)-monoestearato de sorbitano), o Tween 80 (POE (20)-monooleato de sorbitano), los diversos tipos Triton® (etoxilatos de octilfenol), como Triton X-15, X-35, X-100 CG, X-305 (70%), X-405 (70%), X-705 (70%), los aceites de ricino etoxilados, como trirricinoleato de polioxietilenglicerina 35 (Cremophor® EL) o trihidroxiestearato de polioxietilenglicerina 40 (Cremophor® RH40), los ácidos 12-hidroxiesteáricos etoxilados, como 660-12'-hidroxiestearato de polioxietileno (Solutol® HS15) o laurilsulfato sódico. Son preferentes monopalmitato de polioxietilen-(20)sorbitano, monoestearato de polioxietilen(20)sorbitano, triestearato de polioxietilen(20)sorbitano, monolaurato, oleato, palmitato de sorbitano, triestearato de sorbitano, ésteres sacáricos, glicéridos sacáricos, éteres de poliglicerina de alcoholes grasos, los alcoholes de ricino etoxilados (tipos Cremophor®).

Como substancias auxiliares se pueden añadir a las disoluciones todas las substancias auxiliares habituales en agricultura, como aromatizantes, colorantes, estimuladores del apetito, antibiótico, probióticos y/o enzimas. Las substancias auxiliares se añaden ventajosamente en una cantidad de un 0,1 a un 10% en peso, referido al peso de la disolución, o bien al peso de agente conservante (componente a), preferentemente en una cantidad de un 0,1 a un 1% en peso.

Las disoluciones según la invención se pueden obtener mezclándose el ácido propiónico con amoniaco gaseoso y/o disolución acuosa de amoniaco, de modo que se alcancen las proporciones cuantitativas indicadas. Ventajosamente, en el caso de empleo de amoniaco gaseoso se insufla el amoniaco a través de una frita, un filtro, o una membrana permeable en el ácido, preferentemente bajo agitación del ácido. Partiendo de sal amónica de ácido, también se puede añadir ácido libre adicional hasta que se haya alcanzado la proporción ponderal deseada. Si es necesario se puede añadir agua hasta la consecución del peso indicado. El propanodiol, así como la substancia tensioactiva, se pueden añadir al ácido conjuntamente o por separado antes o después de neutralización parcial con amoniaco. Las disoluciones según la invención encuentran aplicación en la alimentación de animales, sobre todo como aditivo para piensos para cerdos, lechones y aves, como gallinas y pavos. Son apropiados especialmente para la conservación de piensos, preferentemente para piensos líquidos y piensos mixtos, contra la descomposición microbiana indeseable. Además de la acción reductora del valor de pH y biocida, biostática, las disoluciones según la invención poseen también un efecto nutritivo, que se puede atribuir sobre todo a los ácidos carboxilícos, como ácido propiónico o ácido fórmico, y que es eficaz en especial en la alimentación de cerdos.

Las disoluciones según la invención son apropiadas ventajosamente para la conservación de piensos mixtos y piensos aislados, como cereales forrajeros, como trigo, avena, centeno, cebada, así como frutos de vaina, maíz, "Con-cobmix", productos secundarios de industrias cerveceras y lecheras, así como para la conservación de piensos mixtos, o la conservación de piensos líquidos.

Las disoluciones son apropiadas también por separado, o en combinación con bacterias de ácido láctico, para la conservación de productos secundarios de carnicería, o de producción de azúcares.

Las disoluciones según la invención se pueden emplear también como aditivo para la conservación y/o para la desinfección de agua potable empleada en la alimentación de animales.

Otras aplicaciones ventajosas de las disoluciones según la invención son la inhibición del calentamiento subsiguiente de piensos, el tratamiento completo y/o el tratamiento superficial antes de la conservación de piensos, así como el tratamiento de la superficie de corte de piensos tras apertura de piensos conservados.

Otra aplicación de las disoluciones según la inven-

ción se encuentra en la obtención de piensos de silo (ensilado). En piensos de silo, además de la fermentación de ácido láctico deseable, tiene lugar una descomposición microbiana indeseable, sobre todo debido a hongos y bacterias de putrefacción. Para poder impedir esta putrefacción indeseable se pueden añadir al pienso las disoluciones según la invención.

Según humedad residual del pienso y tiempo de conservación deseado son ventajosas diferentes cantidades de aplicación de las disoluciones según la invención. Por regla general, para una conservación exitosa es suficiente una adición de 0,1 a 10 kg de disolución por tonelada de pienso. Preferentemente se añaden las disoluciones en cantidades de 0,5 - 4,5 kg por tonelada de pienso. En esta dosificación se pueden conservar de manera segura piensos como cereales, habas, maíz, colza o guisantes hasta una humedad residual de un 50%.

Las disoluciones según la invención se pueden añadir a los piensos o mezclas de piensos de modo conocido en sí. La adición al pienso se puede efectuar directamente tras la cosecha u obtención en forma de disoluciones según la invención, o en forma de partículas o soportes porosos, en primer lugar sobre las disoluciones. Estas partículas o soportes se mezclan con el pienso en este caso. Como partícula o soporte entran en consideración, a modo de ejemplo, vermiculita, piedra pómez o recortes de remolacha azucarera de secados. Las disoluciones según la invención se pueden añadir al pienso ventajosamente durante el almacenaje del pienso con una hélice transportadora en el silo a través de un dispositivo de dosificación.

Las soluciones según la invención son apropiadas, a modo de ejemplo, para la conservación de hierba, plantas útiles agrícolas y/o alimentación de animales mixta, y los materiales empleados para su obtención, como cebada, trigo, centeno, avena, maíz, arroz, colza, frutos de vaina, semillas de girasol, habas de soja, remolacha azucarera y caña de azúcar, así como sus residuos, paja, heno, cacahuetes, harina de pescado, harina de carne o huesos.

Las disoluciones según la invención poseen las siguientes propiedades:

- presentan un valor de pH de 3,5 a 4,5.
- sus puntos de congelación se sitúan por debajo de 0ºC, las disoluciones preferentes tienen puntos de congelación por debajo de -20ºC, las especialmente preferentes por debajo de -25ºC.
- Su densidad (20ºC) asciende a 1,01 - 1,2 g/ml.
- La viscosidad a 20ºC se sitúa en un intervalo de 5 a 35 mm^2/s.

REIVINDICACIONES

1. Disolución constituida esencialmente por

un 78,0 a un 93,0% en peso de ácido propiónico,

un 0,5 a un 5,0% en peso de amoniaco,

un 1,0 a un 6,0% en peso de propanodiol,

un 0,1 a un 10,0% en peso de agua,

que contienen adicionalmente hasta un 15% en peso de al menos otro ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, con la condición de que la suma de componentes aislados se adicione para dar un 100% en peso.

2. Disolución según la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene adicionalmente hasta un 5% en peso de una substancia tensioactiva.

3. Empleo de una disolución según una de las reivindicaciones 1 a 2, en productos alimenticios.

4. Empleo de una disolución según una de las reivindicaciones 1 a 2, para la conservación de piensos.

5. Empleo de una disolución según una de las reivindicaciones 1 a 2, para la conservación o desinfección de agua potable.

6. Procedimiento para la conservación de piensos, **caracterizado** porque al pienso o a las mezclas de pienso se añaden disoluciones según la reivindicación 1 en cantidades de 0,1 - 10 kg de disolución por tonelada de pienso.