



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 61790**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

c (45) Patentti myönnetty 11 10 1982  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> A 23 K 3/03

|                                                                                              |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansöknin                                                         | 763155   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                            | 03.11.76 |
| (23) Alkuperä — Giltighetsdag                                                                | 03.11.76 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                    | 28.05.77 |
| (44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.06.82 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                           | 27.11.75 |
| Englanti-England(GB) 38357/76                                                                |          |

(71) BP Chemicals Limited, Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU,  
Englanti-England(GB)

(72) John Jackson Huitson, Banstead, Surrey, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Maanviljelykseen liittyvien tuotteiden säilöntään käytettävä neste-  
mäinen koostumus - En vätskeformig sammansättning användbar vid  
konservering av produkter, vilka hänförs sig till jordbruk

Keksinnön kohteena on maanviljelykseen liittyvien tuot-  
teiden säilöntään käytettävä nestemäinen koostumus.

Tähän mennessä tyydytetyt ja tyydyttämättömät alifaattiset  
karboksyylihapot ovat olleet vain vähäisessä käytössä teollisuu-  
dessa ja maanviljelyksessä. Vapaiden happojen paha haju on tehnyt  
niiden käsittelyn käyttäjälle epämiellyttäväksi ja syövyttävyyys  
on vaikeuttanut niiden käyttöä suuresti. Aikaisemmin on ehdotettu,  
että tämä haittapuoli voitaisiin voittaa käyttämällä happoja  
neutraaleina suoloina tai estereinä. Estereiden ja suolojen käyttö  
on osoittautunut epätydyttäväksi, sillä esteröinnistä ja neutra-  
loinnissa hapot menettävät huomattavan osan aktiivisuudestaan.

Nyt on havaittu, että lisäämällä emästä hapon vesiliuokseen  
sellainen määrä, joka on vähemmän kuin täyteen neutralointiin  
tarvittavaa kemiallisesti ekvivalenttinen määrä, saadaan seoksia,  
joissa happojen haju ja syövyttävyyys ovat vähentyneet oleellisessa  
määrin, mutta vapaan hapon aktiivisuudessa ei ole tapahtunut  
merkittävää laskua. Lisäksi on yllättäen ja odottamatta havaittu,  
että näissä olosuhteissa emäs ja happo yhtyvät komplekseiksi,

jotka ovat pysyviä vesiliuoksissa. Näillä komplekseilla on vielä se lisäetu, että ne höyrystyvät erittäin vähäisessä määrin vapaisiin happoihin verrattuna ja näin ollen niiden säilyttävä vaikutus substraatilla kestää kauemmin.

Keksinnön mukaiselle koostumukselle on tunnusomaista, että se on muurahaishappoa ja kationia sisältävä vesiliuos, jolloin kationi on edullisesti ammoniumioni, hapon suhteen kationeihin ollessa 2:1-4:1 kemiallisten ekvivalenttien perusteella laskettuna ja liuoksen vesipitoisuuden ollessa 15-90 paino-% koostumuksen kokonaispainosta laskettuna.

Tämän keksinnön mukaiset seokset voivat lisäksi sisältää yhtä tai useampaa tyydytettyä tai tyydyttämätöntä alifaattista karboksyylihappoa, jotka sisältävät 2-8, edullisesti 2-4 hiili-atomia. Etikkahappo, propionihappo, n-butaanihappo (vohappo), isobutaanihappo (isovohappo), n-pentaanihappo (n-valeryylihappo), 2-metyyliisobutaanihappo (2-metyylivohappo), 4-oksoisobutaanihappo (levuliinihappo), propeenihappo (akryylihappo) ja 2-metyylipropeenihappo (metakryylihappo) ovat edullisimpia.

Muina kationeina ammoniumionin lisäksi tulevat kysymykseen natrium, kalium, kalsium ja magnesium.

Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen pienin mahdollinen vesimäärä riippuu seoksen sisältämien kompleksisten happosuolojen liukenevuudesta. Niinpä hapon muodostamat kalsium- ja magnesium-suolat ovat jonkin verran vaikeampiliukoisia kuin natrium- ja ammoniumsuolat. Seoksen sisältämä sopiva vesimäärä on pienimmän mahdollisen hodgeeniseen liuokseen tarvittavan vesimäärän ja suurimman mahdollisen vesimäärän eli 90 painoprosentin välillä, edullisesti kuitenkin 15-75 paino-% seoksen kokonaispainosta. Tuotteiden painot on laskettu käytetyn tuotteen massapainoina.

Tämän keksinnön mukaiset seokset voivat sisältää yhtä tai useampaa hapon kompleksisuolaa. Kun esim. ammoniakkia lisätään muurahaishapon vesiliuokseen, voi tällöin syntynyt seos sisältää ammoniumformiaattia, ammoniumtetraformiaattia tai näiden seoksia hapon kompleksisuolana (suoloina), yhdisteiden väkevyyksistä riippuen. Valitsemalla kationit sopivasti voidaan saada mitä tahansa komplekseja, kuten ammoniumdiformiaattia, natriumdiformiaattia, magnesiumtetraformiaattia jne. Vaikka eräiden samanlaisten yhdisteiden olemassaolosta on raportoitu kirjallisuudessa, ei tähän mennessä ole missään yhteydessä viitattu siihen, että nämä

olisivat pysyviä vesiliuoksessa eikä siihen, että näiden vaikuttavat ominaisuudet ovat paljon edullisemmat kuin vapaiden happojen. Näiden yhdisteiden olemassaolo liuoksessa on nyt varmistettu Raman-spektroskopian avulla.

Hapon kompleksisuola voidaan valmistaa sekoittamalla muura-haishappo ja laskettu määrä emäksenä toimivaa haluttua kationia vesiliuoksessa. Esim. ammoniumionia sisältävät seokset voidaan valmistaa sekoittamalla happo ammoniakkin väkevän vesiliuokseen. Toisaalta kalsiumionia sisältävät seokset voidaan valmistaa siten, että hapon täydellinen kalsiumsuola liuotetaan sopivaan määrään vapaata happoa tai vapaa happo voidaan osittain neutraloida sammuttamattomalla kalkilla tai saattaa reaktioon kalkkikiven kanssa.

Seos voidaan valmistaa ennen käyttöä tai seoksen muodostava happo- ja emäskomponentti voidaan lisätä erikseen, mutta samanaikaisesti käyttöhetkellä.

Tämän keksinnön mukaisia seoksia, jotka sisältävät sopivaa kationia, voidaan käyttää säilöntäaineina eläintenrehuissa ja maanviljelystuotteissa estämään homeiden, bakteerien ja sienien kasvua. Tällöin haluttua substraattia käsitellään seoksella myöhemmin esitettävällä tavalla.

Termillä "substraatti" tarkoitetaan tässä yhteydessä ruohoa, maanviljelystuotteita ja/tai sekoitettuja eläinrehuja ja niiden valmistuksessa käytettyjä aineita, kuten ohraa, vehnää, kauraa, ruista, maissia, riisiä, heinää, olkia, siiloon fermentoitua viherrehua, kuivattua ruohoa, papuja, soijapapuja, bagassia, auringonkukansiemeniä, sokeriruokoa, rapsinsiemeniä, maapähkinöitä, kalajauhoa, liha- ja luujauhoa, tatarsilppua ja höylänlastuja. Tämän keksinnön mukaiset seokset ovat erittäin sopivia käytettäväksi lisäaineina siiloon fermentoidussa viherrehussa.

Tämän keksinnön mukaiset seokset voivat sisältää myös muita tavanomaisia lisäaineita, varsinkin sellaisia, joilla on fungisidisia tai bakterisidisia ominaisuuksia, kuten formaliinia, sorbiinihappoa, dehydroetikkahappoa ja bisulfiitteja.

Substraatin säilöntään tarvittava seosmäärä riippuu paitsi säilöttävästä substraatista myös seoksen haposta ja emäksestä peräisin olevista aineosista.

Esimerkiksi kuparia, joka on ravinnollisesti arvokasta ja tunnettu kasvuedistäjä eläinrehussa, pitäisi käyttää pieniä väkevyyksinä. Toisaalta ammoniumioneja sisältäviä seoksia voidaan käyttää mitä erilaisimpina väkevyyksinä ilman haittavaikutuksia. Täten keksinnön mukaiset nestemäiset seokset sisältävät sopivasti 0,1 - 5% epäorgaanisia hapon kompleksisuoloja käsiteltävän substraatin painosta laskettuna. Edullinen määrä on 0,1 - 2,5% käsiteltävän substraatin painosta. Substraatit voidaan käsitellä nestemäisellä seoksella ennen korjuuta, korjuun aikana tai sen jälkeen tai satoa säilytettäessä.

Keksintöä valaistaan vielä seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkit 1, 2 ja vertailukokeet A-C

Jokaisessa kokeessa 1 kg erä juuri leikattua siiloon tarkoitettua kylvömailasta (kosteuspitoisuus 83%) käsiteltiin testatavalla seoksella ja säilytettiin anaerobisissa olosuhteissa kaasupurkeissa kuusi kuukautta 23°C:ssa.

Kuuden kuukauden siilouksen jälkeen kaasupurkit avattiin ja säilörehunäytteistä analysoitiin vesi, liukenevat hiilihydraatit, vapaa ammoniakki, n-voihappo ja maitohappo. Säilörehujen hajut arvioitiin myös. Hyvän säilörehun kriteerejä ovat hyväksyttävä haju, suuri liukenevien hiilihydraattien ja maitohapon pitoisuus ja alhainen vapaa ammoniakin ja n-voihapon pitoisuus.

| Koe | Käsittelyseos<br>Happo/Kationi        | Identifioitu<br>kompleksi- | Käsittelytapa           | Käsittely-<br>taso<br>% tilav/massa | Säilörehun kemiallinen analyysi (% mas-<br>sa) |                          |                 |                 | Säilö-<br>rehun<br>haju |
|-----|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
|     |                                       |                            |                         |                                     | Vesiliu-<br>koiset<br>hiilihyd-<br>raatit      | Vapaa<br>ammoni-<br>akki | n-voihap-<br>po | maito-<br>happo |                         |
| 1   | 2 Muurahaishappo<br>1 $\text{NH}_4^+$ | Ammoniumdi-                | 75 % vesiliuok-<br>sena | 0.34                                | 0.10                                           | 0.22                     | 0.01            | 0.39            | Hyväksyt-<br>tävä       |
| 2   | 2 Muurahaishappo<br>1 $\text{NH}_4^+$ | Ammoniumdi-                | 75 % vesiliuok-<br>sena | 0.45                                | 0.10                                           | 0.20                     | 0.03            | 0.71            | Hyväksyt-<br>tävä       |
| A   | 1 Muurahaishappo<br>0 $\text{NH}_4^+$ | -                          | 95 % vesiliuok-<br>sena | 0.34                                | 0.10                                           | 0.15                     | 0.04            | 0.62            | Hyväksyt-<br>tävä       |
| B   | 1 Muurahaishappo<br>0 $\text{NH}_4^+$ | -                          | -                       | 0.45                                | 0.14                                           | 0.12                     | 0.03            | 0.95            | Hyväksyt-<br>tävä       |
| C   | Ei mitään                             | -                          | -                       | -                                   | 0.05                                           | 0.30                     | 0.29            | Nil             | Epämiel-<br>lyttävä     |

A, B ja C - Vertailukoikeita

- Pääedut tämän keksinnön seosten käyttämisessä ovat, että
- a) ne ovat vähemmän ihoasyövyttäviä ja siten käyttäjälle huomattavasti turvallisempia,
  - b) ne syövyttävät metalleja vähemmän kuin vapaat hapot,
  - c) ne eivät poista maalia eivätkä rasvaa eivätkä näin ollen edistä laitteistojen pilaantumista,
  - d) niiden höyrynpaine on alhaisempi kuin vapaiden happojen, joten haihtumisesta aiheutuvat ympäristövaarat vähenevät ja säilöntäaineseoksen käyttö substraattiin tulee tehokkaammaksi.
  - e) ne eivät turmele pehmeitä tiivisteitä eivätkä putkia, mikä helpottaa laitteistojen suunnittelua,
  - f) ne vähentävät ja eräissä tapauksissa poistavat säilöntähappojen epämiellyttävän hajun,
  - g) ne ovat huomattavasti aktiivisempia kuin neutraalit suolat ja niiden aktiivisuus on vain mitättömässä määrin pienempi kuin vapaiden happojen,
  - h) ne liukenevat veteen helpommin kuin neutraalit suolat, mikä helpottaa seosten valmistusta,
  - i) niitä voidaan käyttää väliaineina sisällytettäessä ravinnollisesti arvokkaita kationeja säilöttäviin substraatteihin.

### Patenttivaatimukset

1. Maanviljelykseen liittyvien tuotteiden säilöntään käytettävä nestemäinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on muurahaishappoa ja kationia sisältävä vesiliuos, jolloin kationi on edullisesti ammoniumioni, hapon suhteen kationeihin ollessa 2:1-4:1 kemiallisten ekvivalenttien perusteella laskettuna ja liuoksen vesipitoisuuden ollessa 15 - 90 paino-% koostumuksen kokonaispainosta laskettuna.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää lisäksi vähintään yhtä seuraavista monokarboksyylihapoista: etikkahappo, propionihappo, isovoihappo, n-voihappo, n-valeriaanahappo, 2-metyylivoihappo, levuliinihappo, akryylihappo, sorbiinihappo ja metakryylihappo.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että seos sisältää lisäksi vähintään yhtä seuraavista lisäaineista: formaliini, metanoli, dehydroksi-etikkahappo ja jokin bisulfiitti.

### Patentkrav

1. En vätskeformig sammansättning användbar vid konservering av produkter, vilka hänför sig till jordbruk, k ä n n e t t e c k n a d därav, att den är en vattenlösning, vilken innehåller myrsyra och en katjon, varvid katjonen är företrädesvis en ammoniumjon och förhållandet mellan syran och katjonerna är mellan 2:1-4:1 beräknat på basen av kemiska ekvivalenter och vattenmängden i vattenlösningen är 15-90 vikt-% beräknat på totalvikten av sammansättningen.

2. En vätskeformig sammansättning enligt patentkravet 1, k ä n n e t t e c k n a d därav, att den dessutom innehåller minst en av följande monokarboxylsyror: ättiksyra, propionsyra, isosmörtsyra, n-smörtsyra, n-valeriansyra, 2-metylsmörtsyra, levulinsyra, akrylsyra, sorbinsyra och metakrylsyra.

3. En vätskeformig sammansättning enligt patentkravet 1, k ä n n e t t e c k n a d därav, att den dessutom innehåller minst ett av följande tillsatsämnen: formalin, metanol, dehydroxi-ättiksyra och en bisulfit.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 449 657 (A 23 K 3/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 518 463 (53 g 5/01). USA(US) 3 899 588 (A 01 n 9/24).