

9705390-4



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A23K 1/00, 3/00, A23L 3/3454, 3/3508	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07687 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03757 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1996 (26.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 31 782.3 30. August 1995 (30.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKEL, Ulrich [DE/DE]; Marcignystrasse 11, D-67251 Freinsheim (DE). MÜSCHEN, Hans [DE/DE]; Zöllnerweg 16, D-67133 Maxdorf (DE). MEYER, Joachim [DE/DE]; Kalmitstrasse 4, D-67133 Maxdorf (DE). SALVADOR, Beate [DE/DE]; Pestalozzistrasse 14, D-76351 Linkenheim-Hochstetten (DE). KÄSLER, Bruno [DE/DE]; Magdeburger Strasse 7, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <i>PCT-A1 & Translation</i>
(54) Title: POURABLE ORGANIC ACID-BASED GRANULATES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE (54) Bezeichnung: RIESELFÄHIGES GRANULAT AUF BASIS ORGANISCHER SÄUREN, VERFAHREN ZU SEINER HERSTEL- LUNG UND SEINE VERWENDUNG (57) Abstract The invention concerns pourable granulates comprising a core and a casing, characterized in that the core material contains an organic acid and a porous carrier, and the casing comprises a covering agent which is water-soluble or can swell in water at 20 °C. (57) Zusammenfassung Rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial eine organische Säure und einen porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20 °C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.		

Rieselfähiges Granulat auf Basis organischer Säuren, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, wobei das Kernmaterial eine organische Säure und einen porösen Träger enthält und die
10 Hülle ein wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, geruchsreduzierter Granulate auf Basis organischer
15 Säuren vorzugsweise Ameisen-, Essig-, und/oder Propionsäure, sowie die Verwendung des Granulats zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder
20 Propionsäure finden in der Ansäuerung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind (a) ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur, (b) der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und (c) ihre Korrosivität.

25

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise in Futtermittel einzuarbeiten.

30 Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, fungizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure und ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber ge-
35 zeigt, daß derartige Material selbst nicht lagerstabil ist (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

40

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, rieselfähige, geruchsarme Granulate zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu stellen, mit denen die Hand-
45 lingeigenschaften für den Anwender wesentlich verbessert sind.

Dabei stand im Vordergrund die Herstellung einer "festen organischen Säure" in Form eines Adsorbats, das sich im wesentlichen von einfachen Tränkungsprodukten dadurch unterscheiden sollte,

2

indem es (a) einen Säureanteil > 30 Gew.-% im Feststoff unabhängig vom Trägermaterial ermöglicht und damit einen möglichst hohen "Wirkstoffanteil" trägt und (b) das Austreten der organischen Säure aus dem Adsorbat auf ein Minimum beschränkt und somit den 5 "Wirkstoffgehalt" beibehält. Das pulverförmige Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, wobei das Kernmaterial eine organische 10 Säure und einen porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserqueilbares Abdeckmittel aufweist.

Das erfindungsgemäße Granulat hat den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden Säuregeruchs erreicht wird und der Säureanteil trotz Feststoffformulierung gut und schnell löslich aus 15 dem Feststoffpulver austritt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, enthaltend organische Säuren und poröse Trägermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Trägermaterial mit der flüssigen organischen Säure getränkt wird, anschließend mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur erstarrt, agglomeriert wird, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße 20 zugegeben wird, daß die entstehenden Granulate geccoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch die Zugabe von 25 Riechstoffen erfolgt und gegebenenfalls die Rieselfähigkeit der Agglomerate durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt wird.

30 Unter "flüssiger organischer Säure" werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen flüssig sind oder durch Temperaturerhöhung oder Lösung bzw. Dispergierung in Flüssigkeiten in flüssigem Zustand überführt werden.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Granulat ein Puderungsmittel auf der Hüllenoberfläche auf. Der Kern enthält bevorzugt 30-90 Gew.-%, insbesondere 50-80 Gew.-% organische Säure. Die organische Säure besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren C₁-C₆-Mono- oder Di-Carbonsäuren, insbesondere 40 Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 µm und 1.000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.

3

Der Kern kann auch noch weitere Feststoffe enthalten, z.B. als Futtermittelzuschlagstoffe geeignete Feststoffe wie Ca-Propionat.

Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere, organische

- 5 Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vor-

- 10 zugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns, verwendet.

Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C3 bis

- 15 C14, vorzugsweise C3 bis C6, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-

- 20 fahrens wird das Trägermaterial in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure getränkt und anschließend mit dem Abdeckmittel agglomeriert und geccoatet.

Die losen und getränkten Trägerstoffpartikeln werden mit dem Ab-

- 25 deckmittel (Bindeflüssigkeit) gemischt, wobei die Bindeflüssigkeit in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur (20°C) erstarren. Diese Bindeflüssigkeit wird bevorzugt im erwärmten Zustand auf die getränkten
- 30 Trägerstoffpartikeln aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarren die Bindeflüssigkeiten auf der Oberfläche der getränkten Trägerstoffpartikeln. Durch geeignete Betriebsparameter des Mixers kommt es zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten.

35

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beim Mischen als auch durch nachherige Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann in

- 40 der Bindeflüssigkeit, die zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang kann dieses Wasser durch einen Abpuderungsvorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden. Durch diesen Abpuderungsvorgang läßt sich auch ein späteres Verkleben
- 45 der Agglomerate verhindern und zusätzlich z.B. das Salz der verwendeten organischen Säure (z.B. Natrium- oder Calciumpropionat) auf das Agglomerat aufbringen. Ferner kann beim Abpuderungs-

4

schritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beigesetzt werden, wie z.B. Vanillin, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z.B. die Tierfutteraufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

5

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien,

- 10 Silicate und Kieselsäuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.

- Bevorzugt eingesetzte Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder
15 wasserqueillbare Substanzen, die bei Raumtemperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt verzichtet werden, bei dem neben einem Lösungsmittel oder dem zusätzlichen Wasser auch z.T. die organische Säure ausdampfen würde.

- 20 Besonders geeignete Abdeckmittel (Bindeflüssigkeiten) für den Agglomerationsprozeß und das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über 30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der Agglomerate bei höherer Lagertemperatur zu verhindern. Bevorzugt sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die
25 darüberhinaus der pH-Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder verstärken.

- Als Bindeflüssigkeiten eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte, erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/-Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig schmelzende Polyethylenglykole wie z.B. PEG 4000, Schmelzen der Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoesäure bzw. deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssigkeiten. Man verwendet 5-80 % Bindeflüssigkeit, vorzugsweise jedoch 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats.

40

- Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Trägermaterialien selbst feindisperse, gemahlene organische Säuren oder deren Salze, z.B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze oder Aerosil. Von den Bepuderungsmitteln werden < 10 %, vorzugsweise
45 zwischen 0,5 und 5 Gew.-% zugegeben.

5

Im allgemeinen wird der poröse Träger im Mischer z.B. einem Eirich-Mischer vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit der organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren, daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und der Träger 5 zudosiert wird. In diesem Fall muß mit höheren Energieeinträgen gearbeitet werden.

Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu 10 vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein rieselfähiges, leicht kohäsives Haufwerk vor. Die Viskosität der Bindeflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, bevorzugt im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüsung der Bindeflüssigkeit eine feine Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt 15 durch den Temperaturunterschied zwischen erwärmter Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Träger erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt 20 die Temperatur der Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10-30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalisieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration um ca. 25 20 % an.

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein feindisperses Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- 30 und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist 35 leicht wasserlöslich.

Die erfindungsgemäßen Granulate eignen sich zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere zu verstehen Erntepro- 40 dukte wie Heu, Silage, Feucht-Getreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fischmehl.

Die erfindungsgemäßen Granulate können noch andere Additive enthalten, wie z.B. Mineralien, Vitamine, Antibiotika oder Protein- 45 Zusatzstoffe.

Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99 %/Propionsäure = 99 %)

5 A. Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

10 In einem Haushaltsmischer werden 100 g Weizenkleie vorgelegt und mit 100 g Ameisensäure getränkt. Die Säure wird bereitwillig aufgenommen; das Produkt zeigt ein kohäsives Verhalten, läßt sich jedoch leicht zerteilen. Es weist starken Ameisensäuregeruch auf.

15 Vergleichsbeispiel 2

20 In einem Haushaltsmischer werden 100 g Sipernat® (hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) vorgelegt und 100 g einer Säuremischung, bestehend aus gleichen Teilen Ameisensäure und Propionsäure, getränkt. Die Säuremischung wird bereitwillig aufgenommen; es entsteht ein lockeres, rieselfähiges Produkt. Das Produkt hat stechend - stinkenden Ameisensäure/Propionsäuregeruch.

25 Vergleichsbeispiel 3

30 Analog zu Beispiel 1 werden 100 g Perlit vorgelegt und mit der Ameisensäure getränkt. Die Säure wird bereitwillig aufgenommen, das Produkt neigt jedoch stark zum Verkleben und riecht stark stechend nach Ameisensäure.

B. Tränkungs-, Agglomerations- und Coatingversuche

Beispiel 1

35 Im Eirich-Mischer (RO2) wurden 460 g Sipernat® (hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) vorgelegt und mit 905 g Ameisensäure getränkt; der Ameisensäuregehalt liegt anschließend bei 67 %. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit
40 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® abgepulvert. Der Gehalt an freier Säure liegt bei
45 54 %. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsreduziert.

Beispiel 2

Im Eirich-Mischer wurden 400 g Sipernat® vorgelegt und mit 1.000 g Ameisensäure getränkt (Ameisensäuregehalt: 71 %). Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeflüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingebläst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat® und 12 g Citral abgepulvert. Der Säuregehalt liegt dann bei 61 %. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig. Die Leistungsaufnahme liegt nach dem Tränken bei ≈ 400 W, nach dem Coaten bei ≈ 500 W. Die Drehzahl wurde von 340 upm auf 460 upm während des Agglomerationsschrittes angehoben.

15

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 2 wurden im Eirich-Mischer 400 g Sipernat® vorgelegt und mit 1.100 g Ameisensäure getränkt; der Ameisensäuregehalt liegt anschließend bei 71 %. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingebläst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® und 8 g Vanillin abgepulvert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei ≈ 74 %. Die entstandenen Agglomerate sind im Ameisensäure-Geruch deutlich reduziert.

25

Beispiel 4

In einem Pflugscharmischer (Lö 130) werden 8,7 kg Sipernat® vorgelegt und mit 24 kg Ameisensäure (98 %) getränkt (Ameisensäuregehalt: 71 %). Zum Agglomerieren und Coaten werden 5,5 kg Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingebläst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 650 g Sipernat® und 24 g Vanillin abgepulvert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei ≈ 74 %. Die entstandenen Agglomerate sind im Geruch deutlich reduziert und gut rieselfähig.

35

40

45

Patentansprüche

1. Rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer
5 Hülle, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial eine organische Säure und einen porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.
- 10 2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle zusätzlich ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufweist.
3. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
15 Kern 30-90 Gew.-% organische Säure enthält.
4. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure eine C₁-C₆-Mono- oder Di-Carbonsäure oder ein Gemisch solcher Carbonsäuren ist.
- 20 5. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 µm und 1.000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.
- 25 6. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.
- 30 7. Granulat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, verwendet werden.
- 35 8. Granulat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C₃ bis C₁₄, vorzugsweise C₃ bis C₆, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze
40 oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.



9. Verfahren zur Herstellung von Granulaten, enthaltend organische Säuren und poröse Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial mit der flüssigen organischen Säure getränkt wird, anschließend mit einem verflüssigten Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur erstarrt, agglomeriert wird, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Granulate gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch die Zugabe von Riechstoffen erfolgt und gegebenenfalls die Rieselfähigkeit der Agglomerate durch Abpudern mit einem feindispersen Puder-
mittel sichergestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in einen Mischer vorgelegt wird, mit der organischen Säure getränkt und anschließend mit dem Abdeckmittel agglomeriert und gecoatet wird.
11. Verwendung des Granulats gemäß Anspruch 1 zur Säurebehandlung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.



Free-flowing granules based on organic acids, preparation of said granules and their use

- 5 The present invention relates to free-flowing granules consisting of a core and of a coat, wherein the core material contains an organic acid and a porous carrier and the coat has a water-soluble or water-swellable covering material.
- 10 The present invention furthermore relates to a process for the preparation of free-flowing, low-odor granules based on organic acids, preferably formic, acetic and/or propionic acid, and to the use of the granules for the treatment of foods and animal feeds, and to their use in silages.
- 15 Short-chain organic acids, such as formic acid, acetic acid or propionic acid, are used in the acidification and preservation of foods and animal feeds. The disadvantages of these acids are (a) their liquid state of aggregation at room temperature, (b) the
- 20 sharp, pungent odor resulting from the low vapor pressure and (c) their corrosiveness.

Furthermore, the liquid organic acids in concentrated form can be incorporated, for example in animal feeds, only by the consider-

25 ably complicated technical procedure.

- DE 28 33 727 A1 discloses a particulate, fungicidal material which contains propionic acid and a carrier. This material is intended to prevent an increase in the number of mold colonies in
- 30 stored agricultural harvest products even with an incubation time of several days. However, it has been found that such material is itself not stable when stored (loss of acid), and the maximum amount of propionic acid which can be applied depends to a great extent on the carrier used. In addition, unpleasant odors occur
- 35 with this material owing to the volatility of the propionic acid.

- It is an object of the present invention to provide free-flowing, low-odor granules for the treatment of foods and animal feeds, by means of which the handling properties are substantially improved
- 40 for the user. Attention was focussed on the preparation of a solid organic acid in the form of an adsorbate which was to differ from simple impregnated products essentially in that it (a) permits an acid content $> 30\%$ by weight in the solid regardless of the carrier and hence has a very high active ingredient con-
- 45 tent and (b) the release of the organic acid from the adsorbate is kept to a minimum and hence the active ingredient content is

maintained. The pulverulent end product should have good storage, flow and processing properties.

We have found that this object is achieved by granules consisting of a core and a coat, wherein the core material contains an organic acid and a porous carrier and the coat has a covering material which is water-soluble or water-swellable at 20°C.

The novel granules have the advantage that the highly pungent acid odor is reduced and, in spite of the solid formulation, the acid content is released from the solid powder in readily and rapidly soluble form.

The present invention furthermore relates to a process for the preparation of granules containing organic acids and porous carriers, which comprises impregnating the carrier with the liquid organic acid, then agglomerating it with a covering material which solidifies at room temperature, the covering material being added in an amount such that the resulting granules are coated, and, if required, providing a further odor by adding scents and, if required, ensuring free-flowing properties of the agglomerates by dusting with a finely divided dusting agent.

The liquid organic acid is understood as meaning acids or acid mixtures which are liquid at the processing temperatures or are converted into the liquid state by increasing the temperature or dissolving or dispersing in liquids.

In a preferred embodiment, the novel granules have a dusting agent on the surface of the coat. The core contains preferably 30-90, in particular 50-80, % by weight of organic acid. The organic acid preferably consists of one or more C₁-C₆-mono- or dicarboxylic acids, in particular formic, acetic and/or propionic acid.

Suitable carriers are porous, organic or inorganic carriers whose particle sizes are from 1 to 1000 µm, preferably from 5 to 100 µm. The core may also contain further solids, for example solids suitable as feed supplements, such as calcium propionate.

Water-soluble polymers, organic acids, salts thereof or inorganic salts having a low melting point may be used as the covering material.

Cereal brans, silicates, perlite or silicas, in amounts of from 10 to 70, preferably from 20 to 40, % by weight, based on the weight of the core, are preferably used as the carrier.

5 Preferably used covering materials are polyethylene glycols, polyvinylpyrrolidones or C₃-C₁₄, preferably C₃-C₆, organic acids and salts thereof, in particular citric acid, fumaric acid, succinic acid, adipic acid, benzoic acid and salts thereof, or amino acids and salts thereof are preferably used as the covering
10 material.

In a preferred embodiment of the novel process, the carrier is initially taken in a mixer, impregnated with the organic acid and then agglomerated and coated with the covering material.

15

The loose and impregnated carrier particles are mixed with the covering material (binding liquid), the binding liquid generally consisting of a highly concentrated solution or melt of water-soluble or water-swella-
20 ble substances which solidify at room temperature (20°C). This binding liquid is preferably applied in the heated state to the impregnated carrier particles and mixed with the latter. The binding liquids solidify on the surface of the impregnated carrier particles. Suitable operating parameters of the mixer result in agglomeration of different particles to give
25 larger granules.

The size of the granules can be established by process parameters in the mixing as well as by subsequent sieving or milling. The granules preferably have a mean diameter of less than 3 mm, in
30 particular 0.3-1.3 mm. If required, residual water may be present in the binding liquid used for coating and agglomeration. After the agglomeration process, this water can be bound by a dry and finely divided dusting agent by means of a dusting process. As a result of this dusting process, it is also possible to prevent
35 subsequent adhesion of the agglomerates and in addition, for example, to apply the salt of the organic acid used (eg. sodium propionate or calcium propionate) to the agglomerate. Furthermore, a scent or flavor material, eg. vanillin, citral or fructin, can, if required, be added during the dusting step, result-
40 ing in an additional odor-masking effect and, for example, ensuring that consumption of the animal feed is appealing.

In principle, all nonorganic or inorganic porous carriers are suitable for the preparation of such free-flowing, low-odor
45 agglomerates, provided that they are acid-resistant. Examples are cereal brans, perlite, clay materials, silicates and silicas,

the inorganic carriers being preferred since their material properties can be more readily controlled.

Preferably used binding liquids are water-soluble or water-swellable substances which solidify at room temperature. This makes it possible to dispense with the subsequent drying step, in which, apart from the solvent and the additional water, the organic acid too would evaporate off in some cases.

- 10 Particularly suitable covering materials (binding liquids) for the agglomeration process and the coating are those which have a softening temperature of more than 30°C, preferably more than 60°C, in order to prevent deformation of the agglomerates at a relatively high storage temperature. Covering materials which are preferably to be used are those which furthermore do not counteract the pH-reducing effect of the adsorbed organic acid or, if required, even support or strengthen said effect.

- Examples of suitable binding liquids are highly concentrated, heated sugar solutions or alkali metal/alkaline earth metal formate/acetate/propionate solutions. As a result of the final dusting step, the residual water content can be taken up. Polyethylene glycols having a low melting point, eg. PEG 4000, melts of citric acid, of adipic acid, or fumaric acid or of benzoic acid or of salts thereof, highly concentrated solutions of amino acids and mixtures of these acids are preferred as binding liquids. From 5 to 80, preferably from 10 to 25, % by weight, based on the weight of the granules, of binding liquid are used.
- 30 Suitable dusting agents in addition to the porous carriers themselves are finely divided, milled organic acids or salts thereof, eg. sodium formate, and inorganic salts or Aerosil. < 10, preferably from 0.5 to 5, % by weight of the dusting agents are added.
- 35 In general, the porous carrier is initially taken in the mixer, for example an Eirich mixer, and is impregnated with the organic acid with little energy input. In an alternative procedure, however, the liquid is initially taken in the mixer and the carrier is metered in. In this case, a higher energy input is required.

40

- It is necessary to ensure uniform impregnation and to avoid local overmoistening, which leads to formation of lumps. After impregnation is complete, a free-flowing, slightly cohesive heap of particles is present. The viscosity of the binding liquid should be established by an appropriate choice of temperature so that it is less than 1000, preferably less than 100 mPa.s, in order to achieve a fine drop size distribution when spraying the
- 45

binding liquid. Owing to the temperature difference between the heated binding liquid and the cooler impregnated carrier, the drops of binding liquid initially solidify rapidly in this preferred embodiment. In the further course of the agglomeration process, the temperature of the bed increases by 10-30°C, depending on the type of binding liquid, due to the mechanical and the thermal energy input. Further drops of binding liquid accumulate on the agglomerates already formed and some of these drops coalesce with one another. The energy input increases by about 20% during the agglomeration.

Finally, a finely divided odor-imparting material may also be added with the dusting agent, as described above. In principle, a large number of scents and flavor materials are suitable for this purpose and can be chosen in accordance with the subsequent use of the agglomerates. The amount of these scents may be < 1, preferably from 0.05 to 0.5, % by weight, based on the granules. The agglomerates thus produced have a low dust content and little odor and their organic acid content is readily water-soluble.

The novel granules are suitable for the treatment of foods and animal feeds and for use in silages. Foods and animal feeds are to be understood in particular as meaning harvest products, such as hay, silage, moist cereals, pulses or grains, as well as milk substitutes, liquid, mixed and mineral feeds, fish silages or fish meal.

Novel granules may contain other additives, for example minerals, vitamins, antibiotics or protein supplements.

Examples

(Content of formic acid used = 99%/propionic acid used = 99%)

A. Comparative examples

Comparative example 1

100 g of wheat bran are initially taken in a household mixer and impregnated with 100 g of formic acid. The acid is readily taken up; the product exhibits cohesive behavior but can be easily divided up. It has a strong odor of formic acid.

Comparative example 2

100 g of Sipernat[®] (finely divided silica, from Degussa) are initially taken in a household mixer and impregnated with 100 g of an acid mixture consisting of equal amounts of formic acid and propionic acid. The acid mixture is readily taken up; a loose, free-flowing product forms. The product has a pungent unpleasant odor of formic acid/propionic acid.

Comparative example 3

100 g of perlite are initially taken and are impregnated with the formic acid, similarly to Example 1. The acid is readily taken up but the product shows a strong tendency to cake and has a strong pungent odor of formic acid.

B. Impregnation, agglomeration and coating tests

Example 1

460 g of Sipernat[®] (finely divided silica, from Degussa) are initially taken in an Eirich mixer (RO2) and are impregnated with 905 g of formic acid; the formic acid content is then 67%. 200 g of sodium formate melt at 80°C are then sprayed, as the binding liquid, from a heated storage container via a binary nozzle into the mixing space containing 1000 g of this mixture. The resulting agglomerates are dusted with 44 g of Sipernat[®]. The content of free acid is 54%. The resulting product is free-flowing and has little odor.

Example 2

400 g of Sipernat[®] are initially taken in an Eirich mixer and are impregnated with 1000 g of formic acid (formic acid content: 71%). For agglomeration and coating, 180 g of a concentrated dextral solution at 80°C are sprayed, as binding liquid, from a heated storage container via a binary nozzle into the mixing space. The resulting agglomerates are dusted with 45 g of Sipernat[®] and 12 g of citral. The acid content is then 61%. The resulting agglomerates are free-flowing. The power consumption after the impregnation is $\approx$ 400 W, and that after coating is $\approx$ 500 W. The speed is increased from 340 rpm to 460 rpm during the agglomeration step.

Example 3

400 g of Sipernat® are initially taken in an Eirich mixer and are impregnated with 1100 g of formic acid, similarly to Example 2; the formic acid content is then 71%. 260 g of citric acid melt at 170°C are sprayed, as binding liquid, from a heated storage container via a binary nozzle into the mixing space. The resulting agglomerates are dusted with 44 g of Sipernat® and 8 g of vanillin. The total acid content is ≈ 74%. The resulting agglomerates have a substantially reduced odor of formic acid.

Example 4

8.7 kg of Sipernat® are initially taken in a ploughshare mixer (Lö 130) and are impregnated with 24 kg of formic acid (98%) (formic acid content: 71%). For agglomeration and coating, 5.5 kg of citric acid melt at 170°C are sprayed from a heated storage container via a binary nozzle into the mixing space. The resulting agglomerates are dusted with 650 g of Sipernat® and 24 g of vanillin. The total acid content is ≈ 74%. The resulting agglomerates have a substantially reduced odor and are free-flowing.

We claim:

1. Free-flowing granules consisting of a core and of a coat,
5 wherein the core material contains an organic acid and a porous carrier and the coat has a covering material which is water-soluble or water-swella-
ble at 20°C.
2. Granules as claimed in claim 1, wherein the coat additionally
10 has a dusting agent on the surface.
3. Granules as claimed in claim 1, wherein the core contains
30-90% by weight of organic acids.
- 15 4. Granules as claimed in claim 1, wherein the organic acid is a C₁-C₆-mono- or dicarboxylic acid or a mixture of such carboxylic acids.
5. Granules as claimed in claim 1, wherein the carrier used is a
20 porous, organic or inorganic carrier whose particle sizes are from 1 to 1000 µm, preferably from 5 to 100 µm.
6. Granules as claimed in claim 1, wherein the covering material
25 used is a water-soluble polymer, an organic acid, a salt thereof or an inorganic salt having a low melting point.
7. Granules as claimed in claim 5, wherein the carrier used is a
30 cereal bran, a silicate, perlite or a silica, in an amount of from 10 to 70, preferably from 20 to 40, % by weight.
8. Granules as claimed in claim 6, wherein the covering material
35 used is polyethylene glycol, a polyvinylpyrrolidone or a C₃-C₁₄, preferably C₃-C₆, organic acid or a salt thereof, in particular citric acid, fumaric acid, succinic acid, adipic acid, benzoic acid, sorbic acid or a salt thereof or an amino acid or a salt thereof.
9. A process for the preparation of granules containing organic
40 acids and porous carriers, which comprises impregnating the carrier with a liquid organic acid, then agglomerating it with a liquefied covering material which solidifies at room temperature, the covering material being added in an amount
45 such that the resulting granules are coated, and, if required, providing a further odor by adding scents and, if required, ensuring free-flowing properties of the agglomerates by dusting with a finely divided dusting agent.



10. A process as claimed in claim 9, wherein the carrier is initially taken in a mixer, impregnated with the organic acid and then agglomerated and coated with the covering material.
- 5 11. Use of granules as claimed in claim 1 for acid treatment and preservation of foods and animal feeds, and in silages.

10

15

20

25

30

35

40

45



* C L M S *

Free-flowing granules based on organic acids, preparation of said granules and their use

5 Abstract

In free-flowing granules consisting of a core and a coat, the core material contains an organic acid and a porous carrier and the coat has a covering material which is water-soluble or water-
10 swellable at 20°C.

15

20

25

30

35

40

45