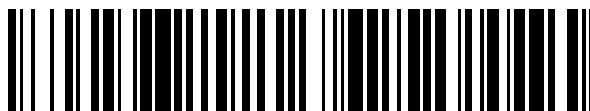


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 754**

51 Int. Cl.:

A23K 1/175 (2006.01)

C01B 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2006 E 06792755 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1931217**

54 Título: **Aditivo mineral para composición alimenticia para animales y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

10.08.2005 BE 200500390

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.12.2013

73 Titular/es:

**ECOPHOS (100.0%)
Centre Monnet Avenue Jean Monnet 1
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

TAKHIM, MOHAMED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 432 754 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Aditivo mineral para composición alimenticia para animales y su procedimiento de preparación

La presente invención se refiere a un aditivo mineral para composición alimenticia destinada a los animales que comprende, en forma biodigerible, al menos una sal de ácido fosfórico, y de un compuesto capaz de formar una sal con ella.

Para preparar unas composiciones alimenticias para animales, se conoce de manera general añadir un fosfato en estado seco a una sustancia de base que forma el alimento, por ejemplo maíz, aceites, trigo, etc. El preparador utiliza por ejemplo unas sales en forma de fosfato de calcio, de sodio y/o de amonio en estado sólido, en polvo o en forma de granulados. Estas sales sólidas son adquiridas por el preparador a sus fabricantes, que las producen en talleres concebidos específicamente con este objetivo.

Un inconveniente del procedimiento conocido es que la preparación de fosfato, por ejemplo de calcio en estado seco es un procedimiento que no sólo necesita una gran cantidad de energía, sino que además no permite una fabricación en pequeña cantidad. Además, el uso de fosfato de calcio en estado seco no da prácticamente ninguna flexibilidad al preparador del alimento, ya que no permite tener en cuenta la composición de la sustancia de base.

Los aditivos alimenticios a base de fosfatos en estado sólido poseen también unos problemas de biodisponibilidad para el organismo del animal, que excreta entonces grandes cantidades de fósforo indigesto, lo que plantea problemas medioambientales.

Como ejemplos de documentos que prevén la utilización de fosfatos sólidos y secos como aditivo mineral alimenticio, se pueden citar los documentos de patente WO 2005/066071 y FR-A-7517611.

Por otro lado, se conoce un procedimiento de preparación de compuestos de fósforo solubles en agua y disponibles para ser utilizados como suplemento alimenticio, estando estos compuestos esencialmente constituidos de ácido fosfórico (véase el documento US-A-4154800).

La presente invención tiene por objeto elaborar un aditivo mineral para composición alimenticia para animales, que de una gran flexibilidad al preparador y que se pueda preparar en pequeñas cantidades, de manera sencilla, y ser al mismo tiempo extremadamente bien absorbibles por los animales.

Para resolver este problema, se ha previsto, según la invención, una utilización de una solución acuosa de al menos una sal de ácido fosfórico y de un compuesto capaz de formar una sal con ella, seleccionada entre el grupo constituido de sodio, calcio y amoníaco, como aditivo mineral para una composición alimenticia destinada a animales, en forma biodigerible, presentándose dicha solución acuosa en forma de iones fosfato y de iones del compuesto antes citado, y que tiene un contenido en P_2O_5 superior al 18% en peso. En tal solución, el aditivo mineral está en forma de una solución acuosa en la que dicha al menos una sal está en estado disuelto y se presenta en forma de iones fosfato y de iones del compuesto antes citado. En tal aditivo, el fósforo se presenta en estado totalmente soluble en agua, es decir que su biodisponibilidad (el 92% en lugar del 72% para un fosfato en estado seco) para el organismo del animal permitirá reducir los consumos específicos en producto fosfatado y las excreciones de fósforo indigesto. No es necesario proceder a etapas de secado y/o de extrusión del fosfato. Además, la forma líquida del producto facilita la dosificación en el alimento para animales.

Ventajosamente, los iones fosfato se seleccionan entre el grupo constituido de iones ortofosfato, monohidrógenofosfato y dihidrógenofosfato, y sus mezclas, preferentemente los iones dihidrógenofosfato. La solución acuosa que forma el aditivo puede también contener un suplemento del ácido fosfórico.

El aditivo mineral según la invención presenta un pH ajustable en función de una relación de compuesto capaz de formar una sal con el ácido fósforo/P establecido en la solución acuosa, en particular la relación Ca/P o Na/P.

Según una forma perfeccionada de realización de la invención, el aditivo consiste en una solución acuosa de dihidrógenofosfato de calcio que presenta una cantidad en P_2O_5 superior al 18% en peso, preferiblemente igual o superior al 20% en peso.

La invención se refiere asimismo a una composición alimenticia para animales que contiene al menos una sustancia alimenticia de base y al menos un aditivo mineral según la invención, así como eventualmente otros aditivos alimenticios habituales, conocidos por el experto en la materia.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de una composición alimenticia para animales que comprende las etapas siguientes:

A) preparación de una solución acuosa que forma dicho aditivo mineral según la presente invención,

B) mezcla de dicho aditivo mineral con una sustancia de base.

Dicho aditivo mineral, en particular una solución acuosa límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP), se puede preparar según varios modos de realización. Según un modo de realización de la invención, la preparación de dicho aditivo mineral comprende una solubilización en agua de un triple superfosfato (TSP) con formación de una pulpa constituida de una fase acuosa que contiene fosfato de calcio en solución en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato, y de una fase sólida que contiene impurezas, y una separación entre dicha fase sólida y la fase acuosa que forma dicho aditivo mineral. Una solubilización en agua de TSP ya se ha descrito por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 2005/066071.

Según otro modo de realización de la invención, la preparación de dicho aditivo mineral comprende un ataque de un mineral de fosfato por un ácido fosfórico con formación de una pulpa constituida de una fase acuosa que contiene fosfato de calcio en solución en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato, y de una fase sólida que contiene impurezas, y una separación entre dicha fase sólida y la fase acuosa que forma dicho aditivo mineral.

Según aún otro modo de realización de la invención, la preparación de dicho aditivo mineral comprende una mezcla de ácido fosfórico con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, una formación de un precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP) y una separación entre el precipitado y una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) que forma dicho aditivo mineral.

Según un modo ventajoso de realización de la invención, la preparación de dicho aditivo mineral comprende una mezcla de ácido fosfórico con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, una formación de un primer precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP), una separación entre el primer precipitado y una solución acuosa de dihidrógenofosfato de calcio (MCP), una adición a esta solución acuosa de una base fuerte y una separación entre un segundo precipitado y una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) que forma dicho aditivo mineral.

Según un modo preferido de realización de la invención, la preparación de dicho aditivo mineral comprende una mezcla de un licor a base de ácido fosfórico y de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio y una base fuerte, una formación de un primer precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP), una primera separación entre este primer precipitado y una fase líquida, una mezcla de este primer precipitado con el ácido fosfórico fresco, una formación de un segundo precipitado y una segunda separación entre el segundo precipitado y una fase líquida constituida de dicho licor, siendo dicha fase líquida, resultante de la primera separación, una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) que forma dicho aditivo mineral.

La base fuerte antes citada es preferiblemente el hidróxido de metal alcalino, en particular el hidróxido de sodio, ventajosamente a una concentración del orden del 45-55% en peso. El ácido fosfórico utilizado es ventajosamente un ácido fosfórico previamente desfluorado (DPA), que presenta en particular un contenido en P_2O_5 del 35-55% en peso, preferentemente del 50-55% en peso.

La utilización según la invención comprende ventajosamente una determinación del pH de dicha sustancia de base, una previsión de un pH predeterminado a alcanzar para la composición alimenticia, una preparación de dicho aditivo mineral según la invención, de manera que presente un pH tal que, cuando se añada el aditivo mineral a la sustancia de base, dicho pH predeterminado se obtenga por la composición alimenticia.

La forma líquida del aditivo mineral permite una dosificación precisa de este en la sustancia de base del alimento. Además, es fácil controlar el pH y las relaciones P/Ca^{++} , P/Na^+ , P/NH_3^+ en el aditivo. Esto permite por lo tanto alcanzar muy fácilmente el pH predeterminado antes citado conveniente para las condiciones alimenticias requeridas por el preparador.

Otras particularidades de la invención son indicadas en las reivindicaciones anexas.

Otros detalles de la invención destacarán de la descripción dada a continuación y de los dibujos anexos.

Las figuras 1 y 2 representan dos variantes de realización de dispositivos para la preparación de un aditivo mineral según la invención.

Las figura 3 ilustra las variaciones del pH en función de la relación Na/P en una solución acuosa de NaOH/H₃PO₄.

El procedimiento según la invención para la preparación de un alimento para animales comprende la preparación del aditivo según la invención que contiene fosfato y al menos uno de los componentes catiónicos seleccionados entre unas sales o bases, en particular de calcio, sodio o amonio. El procedimiento comprende también la aplicación de una sustancia de base, por ejemplo formada por maíz, aceites, trigo, etc. Según el procedimiento de la invención, se determina el pH de la sustancia de base y se predetermina el pH de dicho alimento. Se prepara el fosfato en forma de una solución cuyo pH es tal que, cuando se añade el fosfato a la sustancia de base, se obtiene dicho pH predeterminado por el alimento.

El aditivo está por lo tanto formado por una solución de fosfato. Esta solución tiene un pH situado entre 0,5 y 7,5. El flúor y los metales pesados en el aditivo no superan los límites de los estándares del mercado. El preparador fijará el pH de la solución según sus necesidades y las consideraciones de su fórmula de las composiciones del alimento.

La ventaja de esta vía es que el fósforo es un complemento soluble en agua, lo que ofrece una mejor asimilación por el organismo del animal. Las soluciones claras pueden tener una concentración de más del 18%, preferentemente de más del 20% de P_2O_5 . Esta solución puede contener además unos iones fosfato de los cationes de Na^+ , NH_4^+ , Ca^{++} .

5 El fósforo tiene preferentemente las formas siguientes:

H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} , PO_4^{--} , y en particular $H_2PO_4^-$.

El dispositivo para la síntesis de este aditivo puede reducirse, en su forma más simple, a un mezclador alimentado por flujos dosificados por unos sistemas de dosificación apropiados puestos en línea con un sistema de separación sólido-líquido.

10 El pH y la temperatura, así como la concentración de la mezcla medida eventualmente por un densímetro, servirán como parámetros de control para los indicadores que fijan las relaciones de la mezcla de los diferentes flujos del procedimiento.

El procedimiento según la invención se describirá ahora de manera más detallada con la ayuda de ejemplos de realización no limitativos, recogidos a continuación.

15 Ejemplo 1

Se suministran 100 g de carbonato de sodio a un reactor agitado en el que se introduce, por otra parte, un líquido de ataque que contiene iones fosfato, por ejemplo H_3PO_4 desfluorado (también denominado DPA). El carbonato de sodio presenta ventajosamente un contenido de Na_2CO_3 del 98% en peso, mientras que el ácido fosfórico tiene un contenido de P_2O_5 del orden del 30-40% en peso. Las condiciones de digestión son establecidas para ajustar el pH según el deseo del consumidor para responder a sus necesidades de formulación del alimento.

20 La mezcla obtenida tendrá un pH que podrá variar en función de la relación Na/P practicada, como se ilustra en la figura 3. La curva muestra el cambio del pH de la mezcla en función de esta relación.

Ejemplo 2

Como se ilustra en la figura 1, se trata en un mezclador 3, 100 g de mineral de fosfato, preferentemente triturado, con una solución de ácido fosfórico 1 de fertilizante de calidad, que presenta una concentración del orden del 35-45% en peso de P_2O_5 .

La digestión se efectúa ventajosamente a la temperatura y presión ambiente. Se puede por supuesto prever una temperatura más elevada, que va hasta 80°C por ejemplo. El CO_2 presente en el mineral en forma de carbonato se libera durante la reacción por una salida 9. La pulpa formada se conduce hacia un dispositivo de separación sólido-líquido 4 a fin de eliminar los insolubles en los que se encuentran la gran mayoría de las impurezas (flúor/sílice). La fase sólida se somete a un lavado con agua en un dispositivo de lavado 5. Durante la filtración, el pH es en particular de 2-3. A este pH elevado, la mayoría de los metales pesados forman las impurezas precipitadas con la excepción del MCP. El agua de lavado 8 de la torta de filtración se recicla eventualmente para diluir el ácido fosfórico 1 utilizado para tratar el mineral. La solución límpida de MCP 6 (380 g) se utiliza directamente como aditivo mineral según la invención. El residuo lavado de los insolubles se evacúa mediante el conducto 7.

Ejemplo 3

En un reactor, se introducen 100 g de DPA a una concentración del 54% de P_2O_5 , que se ha diluido mediante 28 g de agua y 150 g de lechada de cal, esta suspensión acuosa contiene una cantidad de $Ca(OH)_2$ del 20% en peso, después de 30 minutos de agitación intensa de esta mezcla, la suspensión formada contiene 27 g de materias sólidas formadas para la mayor parte de DCP. El pH de la suspensión es de aproximadamente 1,7.

Después de una etapa de separación sólido/líquido, efectuada sobre esta suspensión, por ejemplo por filtración o centrifugación, o cualquier otra operación de separación apropiada, se obtiene una solución límpida de MCP que presenta un contenido en P_2O_5 del 18% en peso y un contenido en flúor de sólo 316 ppm. Se recupera aproximadamente el 80% en peso del P_2O_5 inicial en la solución límpida de MCP, que servirá de aditivo mineral según la invención.

Ejemplo 4

En un reactor, se introducen 400 g de DPA a una concentración del 54% en peso de P_2O_5 , en una forma no diluida, y 600 g de lechada de cal que presenta una cantidad del 20% en peso de $Ca(OH)_2$. Después de 30 minutos de agitación, la suspensión contiene 125 g de materias sólidas formadas por la mayor parte de DCP. El pH de la suspensión es de aproximadamente 1,7.

Después de una etapa de separación sólido/líquido efectuada sobre la suspensión, se obtiene una solución acuosa que contiene el 80% en peso del P_2O_5 inicial.

A la solución acuosa antes citada se añade, en una segunda etapa del procedimiento, 30 g de hidróxido de sodio en disolución acuosa a una concentración del 50% en peso de NaOH. La mezcla se agita durante otros 30 minutos hasta el final de la reacción. El pH de la suspensión obtenida alcanza aproximadamente 2,4. El contenido en materias sólidas es ahora de 25 g, lo que hace en total 150 g de materias sólidas en teoría.

- 5 Se efectúa entonces una segunda etapa de separación sólido/líquido que se efectúa sobre la suspensión de la segunda etapa del procedimiento. Se obtienen 25 g de residuos sólidos, expresados en materia seca. Se obtiene una solución límpida de MCP con un contenido en P_2O_5 del 20,3% en peso y un contenido en flúor de aproximadamente 300 ppm.

Ejemplo 5

- 10 Así como se ilustra en la figura 2, en una primera etapa, se introduce en 11, en un primer reactor 10, un licor a base de DPA y de MCP que proviene de una segunda etapa del procedimiento realizado. En este mismo reactor, se introducen 1230 g de NaOH al 50% en peso y 13600 g de lechada de cal al 20% en peso. Después de una agitación intensa, se obtiene una suspensión que se evacúa por el conducto 14 en un dispositivo de separación sólido/líquido 15. El precipitado sólido (125 g) formado por la mayoría de DCP, es reenviado por el conducto 16 en un segundo reactor 17 de la segunda etapa antes mencionada.

- 15 En este segundo reactor, se introducen 18400 g de DPA fresco que presenta un contenido en P_2O_5 del 54% en peso. Después de una mezcla intensa, se obtiene una suspensión que se transfiere por el conducto 19 a un dispositivo de separación sólido/líquido 20. El precipitado está formado de 25 g de materia seca que se elimina en 21, mientras que el licor liberado de esta materia sólida es, como se ha indicado antes, reciclado en el primer reactor 10, por el conducto 11.

La fase líquida procedente del separador 15 es evacuada de este por el conducto 22. Está constituida de una disolución acuosa límpida de MCP (1005 g) que presenta un contenido en P_2O_5 del 20,3% en peso.

En este procedimiento en contra-corriente y en 2 etapas, se recupera globalmente en la solución de MCP 94% en peso del P_2O_5 introducido o incluso más.

- 25 Para ser rentable económicamente, los procedimientos clásicos necesitan una capacidad mínima. Teniendo en cuenta su complejidad y la multitud de operaciones fisicoquímicas que los constituyen, el tamaño de los dispositivos utilizados es importante. Se trata de unidades inmóviles que producen para más de un cliente, incluso para el mercado exterior.

Estas unidades son fijadas en un terreno con una estructura y organización específicas.

- 30 Por el contrario, con la tecnología según la invención y el nuevo concepto de aprovisionamiento en fósforo, se puede considerar la instalación en el preparador de un dispositivo de producción de soluciones de sales de fosfato. Dada la gran capacidad de producción de este sistema, son totalmente considerables unas pequeñas unidades fijas en el cliente o móviles en una amplia zona geográfica. Una unidad móvil de este tipo puede generar más de 100 kt/año de MCP producido, es decir > 12 kt/h.

- 35 Se debe de entender que la presente invención no está de ninguna manera limitada por los ejemplos dados anteriormente y que se pueden aportar varias modificaciones en el ámbito de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una solución acuosa de al menos una sal de ácido fosfórico en estado disuelto y de un compuesto capaz de formar una sal con él, seleccionado entre el grupo constituido por el sodio, del calcio y del amoníaco, como aditivo mineral para la composición alimenticia destinada a animales, en forma biodigerible, presentándose dicha solución acuosa en forma de iones fosfato y de iones de dicho compuesto, y que tiene un contenido en P_2O_5 superior al 18% en peso.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que dicha al menos una sal en estado disuelto se presenta en forma de iones de dicho compuesto y de iones fosfato seleccionado entre el grupo constituido por los iones ortofosfato, monohidrógenofosfato y dihidrógenofosfato, y de sus mezclas.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la solución acuosa consiste en una solución acuosa de dihidrógenofosfato de calcio.
- 15 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque comprende una determinación del pH de una sustancia de base, una previsión de un pH predeterminado a alcanzar para la composición alimenticia, una preparación de dicha solución acuosa que forma dicho aditivo mineral de manera que presenta un pH tal que, cuando se añade la solución acuosa a la sustancia de base, se obtiene dicho pH predeterminado para la composición alimenticia.
5. Composición alimenticia para animales, obtenida por la mezcla de al menos una sustancia alimenticia de base y de al menos un aditivo mineral, tal como se define en la reivindicación 1, así como eventualmente otros aditivos alimenticios.
- 20 6. Procedimiento de preparación de una composición alimenticia para animales según la reivindicación 5, que comprende las etapas siguientes:
- A) preparación de una solución acuosa que forma dicho aditivo mineral tal como se ha definido en la reivindicación 1, de la siguiente manera:
- 25 a) una solubilización en agua de un triple superfosfato (TSP) con formación de una pulpa constituida de una fase acuosa que contiene fosfato de calcio en solución en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato y de una fase sólida que contiene impurezas, y una separación entre dicha fase sólida y la fase acuosa que forma dicho aditivo mineral, o
- 30 b) un ataque de un mineral de fosfato por un ácido fosfórico con formación de una pulpa constituida de una fase acuosa que contiene fosfato de calcio en solución en agua en forma de iones calcio y de iones fosfato y de una fase sólida que contiene impurezas, y una separación entre dicha fase sólida y la fase acuosa que forma dicho aditivo mineral, o
- 35 c) una mezcla de ácido fosfórico con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, una formación de un precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP) y una separación entre el precipitado y una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) que forma dicho aditivo mineral, o
- 40 d) una mezcla de ácido fosfórico con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, una formación de un primer precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP) y una separación entre el primer precipitado y una solución acuosa de dihidrógenofosfato de calcio (MCP), una adición en esta solución acuosa de una base fuerte y una separación entre un segundo precipitado y una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio que forma dicho aditivo mineral, o
- 45 e) una mezcla de un licor a base de ácido fosfórico y de dihidrógenofosfato (MCP) con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio y una base fuerte, una formación de un primer precipitado de monohidrógenofosfato de calcio (DCP), una primera separación entre este primer precipitado y una fase líquida, una mezcla de este primer precipitado con el ácido fosfórico fresco, una formación de un segundo precipitado y una fase líquida constituida de dicho licor, siendo dicha fase líquida procedente de la primera separación una solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio (MCP) que forma dicho aditivo mineral;
- B) mezcla de dicha solución acuosa con una sustancia alimenticia de base.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido fosfórico es un ácido fosfórico desfluorado.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque comprende una recuperación del contenido en P_2O_5 en la solución límpida de dihidrógenofosfato de calcio que forma el aditivo mineral, que es superior al 80%, preferentemente superior el 90%, ventajosamente igual o superior al 94%.
- 50

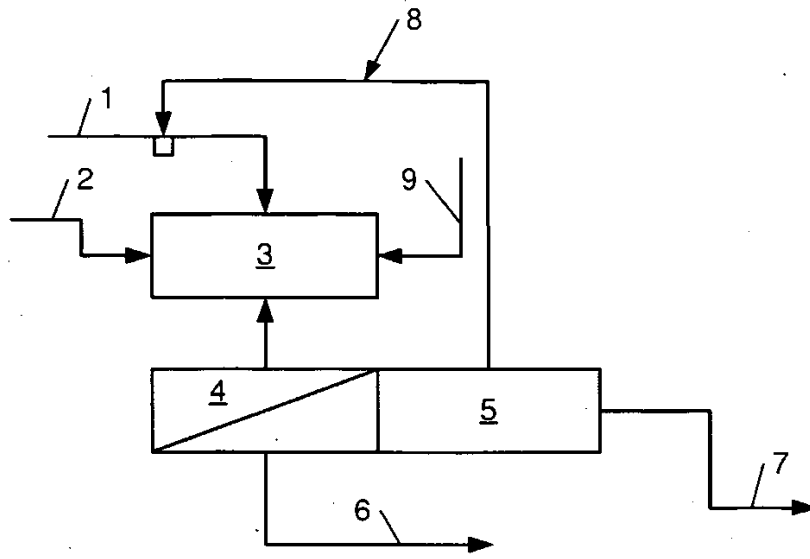


Fig. 1

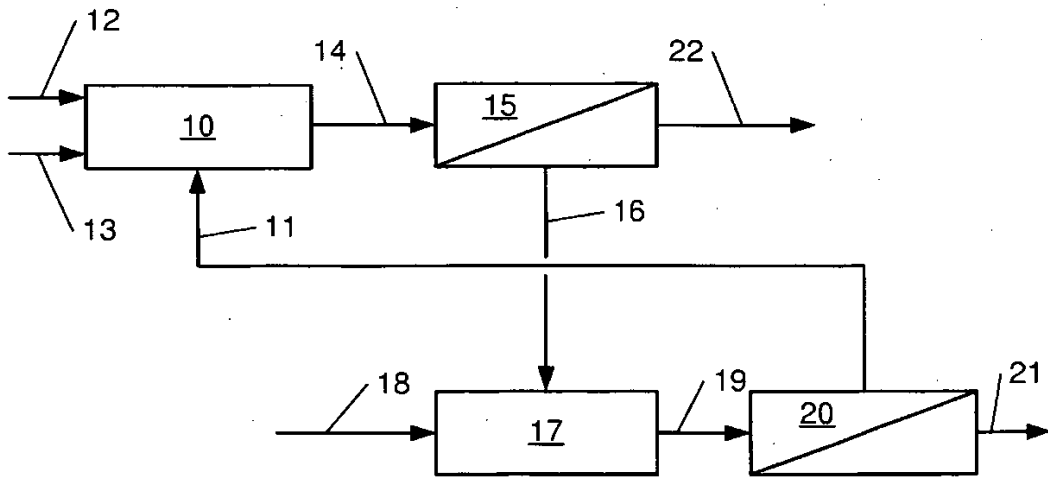


Fig. 2

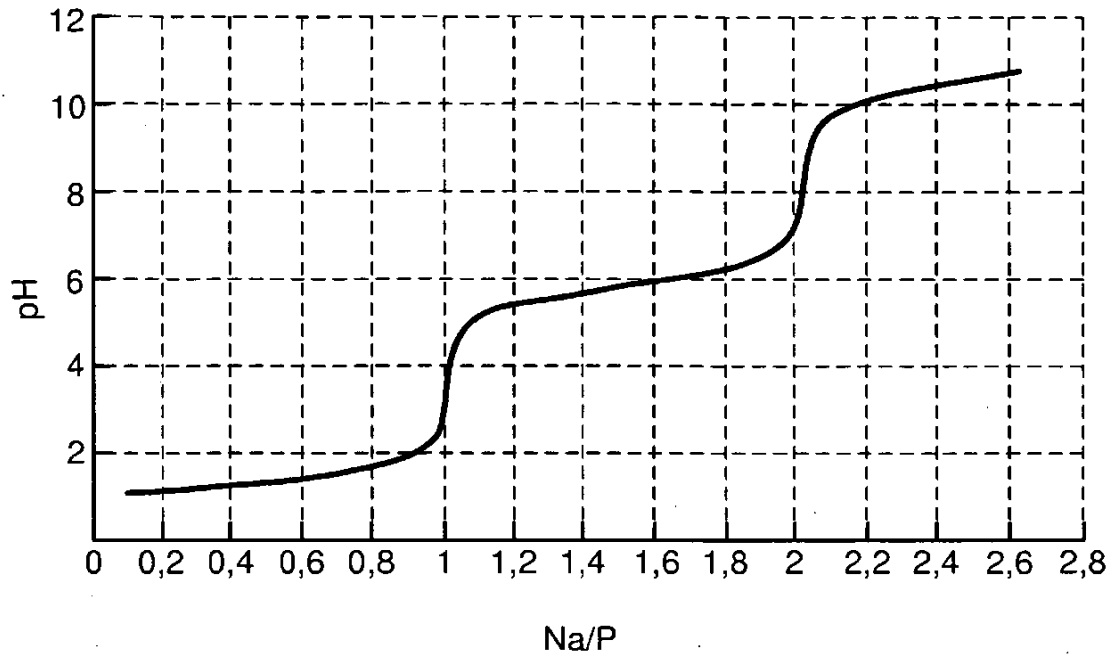


Fig. 3