

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 798**

51 Int. Cl.:

A23K 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2009 E 09796748 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2378896**

54 Título: **Procedimiento para preparar un polvo fluido que contiene un compuesto de amonio cuaternario delicuescente**

30 Prioridad:

24.12.2008 EP 08172900

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

29.04.2015

73 Titular/es:

**Taminco (100.0%)
Panterschipstraat 207
9000 Gent, BE**

72 Inventor/es:

**MOONEN, KRISTOF y
SCHELDEMAN, DAAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 534 798 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

Procedimiento para preparar un polvo fluido que contiene un compuesto de amonio cuaternario delicuescente

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polvo fluido que contiene, en una base en peso seco, por 100 partes en peso, al menos 85 partes en peso, preferiblemente al menos 90 partes en peso y más preferiblemente al menos 95 partes en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario delicuescente. El polvo fluido se prepara secando una solución acuosa del compuesto de amonio cuaternario para lograr un producto sólido y posteriormente mezclando al menos una sal pulverulenta de un ácido graso de cadena media a larga con un contraión multivalente con este producto sólido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto de amonio cuaternario.

Los compuestos de amonio cuaternario, incluyendo betainas, a menudo son compuestos delicuescentes, es decir, materiales pulverulentos (obtenidos en forma pura mediante, por ejemplo, cristalización o secado) que absorben fácilmente agua de la atmósfera ambiental en tal medida que se produce espontáneamente la licuefacción. La velocidad a la que se produce este proceso (de la fase seca a la fase líquida) depende del compuesto individual, pero las etapas intermedias siempre muestran polvos que se agregan y se pegan que no son fáciles de manipular. Por lo tanto, con frecuencia son necesarios materiales portadores para estabilizar el producto durante la aplicación, dando como resultado una menor concentración del ingrediente activo y seguridad del producto difícil de controlar.

El cloruro de colina, por ejemplo, se usa a gran escala en la industria de piensos como un aditivo para piensos. Normalmente, se añaden vitaminas y oligoelementos a los piensos como una premezcla en forma seca. Sin embargo, el cloruro de colina a menudo se produce como una solución acuosa al 75%. Las muestras anhidras obtenidas por cristalización absorben humedad del aire ambiental muy rápido y se vuelven pegajosas. Por lo tanto, en la práctica el cloruro de colina se vende en una forma sólida para aplicar a los piensos después de absorción sobre sílice o material vegetal picado como un portador. De esta forma, el contenido de cloruro de colina de estos productos está, no obstante, en general limitado a 70%. Además, cuando se usa material vegetal picado más barato como portador, la composición química exacta y el nivel de contaminación del portador vegetal a menudo es difícil de controlar aunque realmente es de suma importancia para el alimento y seguridad de la alimentación.

Se describe un procedimiento en donde se usa sílice como portador, por ejemplo, en el documento US 4775540. En este procedimiento, se añade una cantidad relativamente grande de sílice a una solución de cloruro de colina de 70 a 80%, de modo que la concentración de cloruro de colina se reduce a 40 a 50% en peso. Puesto que la capacidad de flujo de la mezcla en polvo así obtenida todavía es inadecuada, se mezclan con la misma de 0,05 a 0,4% en peso de estearato de magnesio o estearato de calcio. El polvo resultante se podría verter a través de un orificio de 5 mm y se podría verter todavía a través de un orificio de 20 mm después de 24 h permaneciendo al aire con una humedad relativa del 75%. Un inconveniente de este procedimiento es que se requieren cantidades relativamente grandes de sílice de modo que el producto obtenido tiene solo un contenido limitado de cloruro de colina.

En lugar de añadir sílice a la solución de cloruro de colina, también se conoce la adición de estearato de magnesio a la misma. Dicho procedimiento se describe en el documento NL 6704009. En este procedimiento conocido, se añaden 25 partes en peso de estearato de sodio a una solución de cloruro de colina al 70% en peso, por 100 partes en peso de cloruro de colina. De esta manera se obtiene una suspensión que posteriormente se seca. De acuerdo con el documento NL 6704009, el secado de esta suspensión se puede hacer por secado en tambor o por secado por atomización. Sin embargo, solo se dan ejemplos de un procedimiento de secado en tambor. Debido al alto contenido de partículas de estearato de sodio sólido suspendidas en la solución de cloruro de colina, de hecho esta solución no es en absoluto adecuada para ser secada por atomización (véase, por ejemplo, los ejemplos del documento US 6177124 que menciona que una solución de cloruro de colina al 75% que contiene solo 3,8% de sílice puede ser ya demasiado viscosa para ser atomizada en un secador por atomización). Además, parece a partir del documento NL 6704009 que cuando se seca por atomización la suspensión, se obtendría un producto sólido que debe ser molido para lograr un polvo. No se menciona nada en el documento NL 6704009 sobre la estabilidad del polvo secado y sobre cómo se evalúan sus propiedades de fluidez. A partir de un ensayo comparativo llevado a cabo por los autores de la presente invención (véase el ejemplo comparativo 7), parece que cuando se seca por atomización una solución de cloruro de colina que contiene estearatos (una pequeña cantidad de estearatos de sodio y calcio) suspendidos en la misma, se obtiene un material realmente muy aterronado, pero después de molienda este material aterronado, todavía no se podría verter a través de un orificio de 6 mm y tendría una estabilidad solo limitada. Un ensayo comparativo adicional (véase el ejemplo comparativo 9d) mostraba que cuando se seca y muele la suspensión preparada en el ejemplo NL 6704009, el producto seco obtenido tiene ciertas propiedades de fluidez, pero no fluye espontáneamente a través de un orificio de 6 mm. Además, durante el ensayo de estabilidad en donde una capa fina del producto secado y molido se mantuvo a 20°C y una humedad relativa de 75%, el producto se volvió ya pegajoso después de 1 h y mostró claramente gotitas de agua sobre la superficie después de 2 horas. Finalmente, el producto obtenido por el procedimiento descrito en el documento NL 6704009 tiene de nuevo un contenido bajo de cloruro de colina y es relativamente caro debido a las cantidades altas de estearato de sodio que son necesarias.

Se describe un procedimiento que permite conseguir un polvo fluido que tiene un contenido alto de cloruro de colina en los documentos US 6177124 y DE 2209477. Estas publicaciones de patente describen el uso de sílice hidrófoba

como un aditivo en el cloruro de colina sólido para prevenir que se produzca la licuefacción y mantener suficientes propiedades de fluidez para garantizar una fácil manipulación. De esta forma, se puede obtener cloruro de colina en una forma sólida que tiene hasta 95% de ingrediente activo mediante secado por atomización de una suspensión acuosa de sílice-cloruro de colina. Sin embargo, la sílice hidrófoba es muy cara y tiene una gran influencia en el precio del producto final.

La adición de sílice hidrófoba a la solución de cloruro de colina para lograr una composición fluida también se describe en el documento WO 96/29886. En el procedimiento descrito en esta publicación, esta mezcla se seca por atomización en presencia de un agente lubricante tal como estearato de calcio.

El documento US 5486363 describe un procedimiento en donde un polvo que contiene cloruro de colina fluido, seco, se produce de nuevo con la ayuda de ácido silícico hidrófobo. En lugar de mezclar este polvo de ácido silícico hidrófobo con la solución de cloruro de colina, se dispersa finamente en una corriente de aire que fluye a contracorriente en la torre de secado por atomización. Se podía obtener un producto con un contenido alto de cloruro de colina (que contiene solo 2,7% en peso de SiO_2). Sin embargo, para obtener un polvo suficientemente seco, son necesarias dos etapas de secado o secadores por atomización de forma alta (20-30 m). El documento US 5486363 sugiere también el uso de sales de ácidos grasos mucho más baratos en lugar de sílice hidrófoba. Sin embargo, no se dan datos experimentales. Los autores de la presente invención han hecho un ensayo (véase el ejemplo comparativo 8a) en donde introducen una cantidad de polvo de estearato de calcio mediante un flujo de aire en la cámara de secado de una torre de secado por atomización, de modo que el cloruro de colina secado contenía 2,5% en peso de estearato de calcio. Parece que el producto obtenido no era fluido, incluso ni cuando se mezclaba 1% de estearato de calcio con el producto seco, de modo que el procedimiento descrito en el documento US 5486363 aparentemente solo funciona con ayuda de la sílice hidrófoba mucho más cara.

El documento DD 84552 describe un procedimiento para preparar un producto de cloruro de colina sólido con un alto contenido de cloruro de colina, en donde se usan sales de ácidos grasos más baratas. En este procedimiento conocido, una solución de cloruro de colina se seca y se aplica vacío para evitar o limitar la absorción de humedad. Después, se mezclan de 0,5 a 10 partes, preferiblemente de 2 a 5 partes de estearato de calcio o magnesio con el cloruro de colina secado. Un problema con este procedimiento conocido, es que el cloruro de colina secado es muy higroscópico y empieza a adherirse inmediatamente a las partes más frías de la instalación de secado/enfriamiento (véase el ejemplo comparativo 6). El procedimiento de secado se puede llevar a cabo, por lo tanto, solo durante un periodo de tiempo limitado antes de que haya que limpiar la instalación de secado. Además, aunque el documento DD 84552 describe la producción de un producto fluido, parece que todavía es necesario mejorar la fluidez. Realmente, a partir del ejemplo comparativo 8a al que ya se ha hecho referencia en lo que antecede, parece que cuando se seca por atomización una solución de cloruro de colina y se mezcla el cloruro de colina secado con 1% de estearato de calcio, el producto obtenido todavía no fluye a través de un orificio de 6 mm, a pesar del hecho de que durante la etapa de secado por atomización, se añadiera adicionalmente aproximadamente 2,5% de estearato de calcio al cloruro de colina.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento que permita producir un polvo fluido (que pueda fluir a través de un orificio con un diámetro de solo 6 mm) a partir de una solución de un compuesto de amonio cuaternario delicuescente, en particular a partir de una solución de cloruro de colina, sin tener que usar sílice hidrófoba cara o grandes cantidades de otros aditivos o portadores, de modo que el polvo obtenido tenga un contenido relativamente alto del compuesto de amonio cuaternario. El nuevo procedimiento también debería poder evitar la adherencia del compuesto de amonio cuaternario delicuescente a la instalación de secado, en especial cuando se usa una instalación de secado por atomización.

Para lograr este objetivo, el procedimiento según la invención se caracteriza porque, antes de secar la solución acuosa del compuesto de amonio cuaternario delicuescente, se introduce en la misma al menos una sal soluble en agua de un ácido graso de cadena media a larga con un contraión univalente, disolviéndose al menos 0,1 partes en peso de dicha sal soluble en agua en dicha solución acuosa, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario.

Después de haber secado la solución acuosa, se obtiene un producto sólido con el cual, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, se mezclan al menos 0,1 partes en peso de al menos una sal pulverulenta de un ácido graso de cadena media a larga con un contraión multivalente.

Los autores de la presente invención han encontrado que cuando se disuelve primero una cantidad de una sal de ácido graso soluble en agua con un contraión univalente en la solución acuosa y cuando posteriormente se mezcla, después de haber secado la solución acuosa hasta un producto sólido, una sal pulverulenta de un ácido graso con un contraión multivalente con el producto seco obtenido, se puede obtener un polvo fluido con una cantidad menor de sales de ácidos grasos y con mejores propiedades de fluidez. En relación con esto, debe indicarse que cuando se describe en la presente memoria descriptiva de patente que el polvo de la invención es fluido, esto significa que el polvo fluye por gravedad a través de un orificio redondo con un diámetro de solo 6 mm.

Se encontró que se producían efectos sinérgicos entre la sal de ácido graso disuelta en la solución acuosa y la sal de ácido graso mezclada con el producto seco, en especial en las propiedades de fluidez del polvo obtenido. Para

conseguir estos efectos sinérgicos, parece que es esencial que se disuelva realmente una cantidad mínima de la sal de ácido graso soluble en agua en la solución acuosa. Cuando se añade una sal de ácido graso que no se disuelve en agua, tal como por ejemplo estearato de calcio, a la solución acuosa, no se podía conseguir un polvo fluido mezclando el producto sólido seco posteriormente con la sal de ácido graso pulverulenta (en particular con estearato de calcio). Sin embargo, cuando la solución acuosa contenía solo una cantidad relativamente pequeña de sal de ácido graso disuelta, mejoraban considerablemente las propiedades de fluidez del polvo obtenido mediante el mezclado posterior de la sal de ácido graso pulverulenta con el polvo seco. No está claro por qué se produce esta sinergia, pero una posible teoría es que las cadenas de ácido graso de la sal de ácido graso disuelta migran a la intersuperficie de aire-líquido, de modo que se concentran en la superficie de las partículas secas (donde pueden formar una película muy fina) e interaccionan con la sal de ácido graso en polvo para así aumentar la fluidez del polvo. Cuando, por el contrario, las partículas de sales de ácidos grasos no se disuelven sino que solo se suspenden en la solución acuosa, permanecen más en el centro del producto y no pueden formar una película en la superficie de las partículas en polvo.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, la solución acuosa se calienta a una temperatura mayor que 50°C, preferiblemente mayor que 60°C y más preferiblemente mayor que 75°C para disolver dicha sal soluble en agua en la misma.

La sal de ácido graso soluble en agua tiene solo una solubilidad limitada en agua. Calentando la solución acuosa se puede disolver más sal de ácido graso en la misma. Esto es especialmente importante para una solución acuosa que tiene un contenido mayor del compuesto de amonio cuaternario delicuescente, puesto que en dicha solución la solubilidad de la sal de ácido graso es incluso menor. En el procedimiento descrito en el documento NL 6704009, la solución acuosa que contiene cloruro de colina al 70%, por el contrario, no se calienta de modo que, como se describe en el mismo, se logra una suspensión cuando se añade el estearato de sodio a la misma, en donde no se disuelve o casi no se disuelve estearato de sodio en la misma, a pesar de la cantidad grande de estearato de sodio añadida a la misma.

La presente invención también se refiere al polvo fluido obtenido por el procedimiento según la invención, y en particular a un polvo fluido que permanece fluido cuando se almacena en una capa fina de aproximadamente 3 mm durante 3 horas a 20°C y con una humedad relativa del aire de 75%.

La presente invención se refiere además a una mezcla de aditivos para piensos que comprende el polvo fluido de la invención mezclado con al menos un polvo adicional seleccionado del grupo que consiste en vitaminas, minerales, antioxidantes, agentes antimicrobianos, antihelmínticos, complementos microbianos, oligosacáridos, enzimas, aminoácidos, acidificantes, sabores, agentes de control del olor, aglutinantes de gránulos, agentes de flujo, grasas, carotenoides y modificadores de la canal.

Particularidades y ventajas adicionales de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada del procedimiento, el polvo fluido y la mezcla de aditivos para piensos según la presente invención.

La invención se refiere a un procedimiento para preparar un polvo fluido que contiene, en una base en peso seco, por 100 partes en peso del polvo, al menos 85 partes en peso, preferiblemente al menos 90 partes en peso y más preferiblemente al menos 95 partes en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario delicuescente.

La expresión compuesto delicuescente se refiere a aquellos compuestos que absorben agua de la atmósfera ambiental (a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 75%) en una medida tal que se produce la licuefacción antes de alcanzar el contenido de agua en equilibrio. Los compuestos de amonio cuaternario son aquellas moléculas orgánicas que contienen al menos un átomo de nitrógeno que está unido a cuatro átomos de carbono y por lo tanto llevan una carga positiva. Como contraíón, pueden darse aniones orgánicos así como inorgánicos, ilustrados, pero no limitados a halogenuros, carboxilatos, carbonatos, sulfatos o hidróxido. Las betaínas se conocen como una clase especial de compuestos de amonio cuaternarios que llevan tanto carga positiva (átomo de nitrógeno del amonio) como carga negativa (átomo de oxígeno del carboxilato) en la misma molécula. Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario delicuescentes, incluyendo betaínas, que se tratan ventajosamente en las condiciones de la presente invención incluyen especies de colina (cloruro, bromuro, hidróxido, carboxilato, carbonato de colina), betaína de glicina, cloruro y bromuro de tetrametilamonio, y D,L-carnitina.

Como ya se ha mencionado en lo que antecede, la expresión "polvo fluido" se refiere a un polvo que puede fluir por gravedad por un orificio redondo que tiene un diámetro de solo 6 mm.

Para preparar el polvo fluido, se usa una solución acuosa de la sal de amonio cuaternario delicuescente. Esta solución se seca para conseguir un producto sólido seco. Con el fin de reducir la capacidad de secado que se requiere para esta etapa de secado, la solución acuosa preferiblemente contiene más de 50% en peso, preferiblemente más de 60% en peso y más preferiblemente más de 70% en peso de la sal de amonio cuaternaria.

La etapa de secado se puede llevar a cabo de diferentes formas que se pueden dividir en dos categorías principales, en concreto secado por contacto y secado convectivo (mediante aire secante). Las técnicas de secado por contacto incluyen secado con placa caliente y secado en tambor, mientras que las técnicas de secado convectivo incluyen secado en lecho fluidizado, secado instantáneo y secado por atomización, que incluye granulación por atomización y

aglomeración por atomización.

Una característica esencial del procedimiento de la presente invención es que, antes de secar la solución acuosa, se introduce en la misma al menos una sal soluble en agua de un ácido graso de cadena media a larga con un contraíón univalente, y se disuelve realmente al menos 0,1 partes en peso de esta sal soluble en agua en la solución acuosa, por 100 partes en peso del compuesto de amonio cuaternario delicuescente. La cantidad de la sal soluble en agua introducida en la solución acuosa es menor que 10 partes en peso, preferiblemente menor que 5 partes en peso y lo más preferiblemente menor que 3 partes en peso por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario. De hecho, la sal soluble en agua tiene solo una solubilidad limitada en agua, de modo que cuando se añade demasiada, permanecerá una parte de la misma en suspensión. Puesto que esto aumenta la viscosidad de la solución acuosa, pueden surgir problemas, en especial cuando se seca la solución por técnicas en donde la solución debe ser atomizada. Además, la parte de la sal soluble en agua que quedaría en suspensión en la solución reduce también la concentración del compuesto de amonio en el producto final sustancialmente sin contribuir a sus propiedades de fluidez. Por consiguiente, preferiblemente más de 20%, más preferiblemente más de 50% y lo más preferiblemente más de 75% de la sal soluble en agua introducida en la solución acuosa se disuelve en la misma antes de secar la solución.

Con el fin de poder disolver más la sal soluble en agua, la solución acuosa preferiblemente se calienta, en particular a una temperatura mayor que 50°C, preferiblemente mayor que 60°C y más preferiblemente mayor que 75°C. Preferiblemente, se disuelven al menos 0,2 partes en peso, más preferiblemente al menos 0,3 partes en peso y lo más preferiblemente al menos 0,4 partes en peso de dicha sal soluble en agua, en la solución acuosa por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario.

El ácido graso de cadena media a larga de la sal soluble en agua que se disuelve en la solución acuosa tiene una longitud de la cadena de 7 a 23 átomos de carbono y preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono. La sal soluble en agua preferiblemente es una sal de un metal alcalino, en particular de litio, sodio o potasio, pero también puede ser una sal de amonio. Los ácidos grasos adecuados son ácidos grasos naturales tales como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico o ácidos grasos sintéticos tales como ácidos grasos impares o ácidos grasos ramificados con longitud de cadena entre 7 y 23 átomos de carbono. También se pueden usar mezclas de sales de ácidos grasos. La sal soluble en agua se puede introducir en la solución acuosa añadiendo la sal a la misma o generando la sal en la solución acuosa añadiendo moléculas precursoras, tales como por ejemplo el ácido graso original y el hidróxido de metal alcalino correspondiente. También se pueden añadir otros aditivos al líquido resultante para potenciar propiedades específicas del producto final, p. ej., glicerol, sílice, carbonato, poli(alcohol vinílico), agentes colorantes...

El líquido resultante es muy adecuado para el secado. El secado se puede producir por diferentes medios como se ha descrito ya en lo que antecede. Parece que son particularmente adecuados el secado sobre placa caliente y secado por atomización. Mientras que en el secado sobre placa caliente a menudo se obtiene un material de tipo vidrio que se puede manipular fácilmente y formar escamas con la forma final deseada. Con el secado por atomización, se pueden obtener fácilmente partículas de entre 20 y 200 µm en el equipamiento de secado por atomización normal, usando inyectores o atomizadores de disco giratorio. Se pueden obtener partículas mayores por granulación por atomización (en donde las partículas secadas se reciclan junto con solución acuosa nueva a la cámara de secado hasta que tienen el tamaño deseado) o por aglomeración por atomización (en donde se aplica un adhesivo a las partículas secadas para que así formen aglomerados). A diferencia del documento US 5486363, se puede obtener un producto seco (que tiene un contenido de agua inferior a 1%, preferiblemente inferior a 0,5%) en una sola etapa sin tener que usar secadores por atomización especiales largos, estrechos.

Sin el uso de una sal de ácido graso soluble en agua, en particular la sal de ácido graso de metal alcalino, se observan a menudo problemas de pegajosidad y aglomerado durante el secado. Además, el producto es difícil de manipular debido a la rápida absorción de agua durante el enfriamiento después de la etapa de secado. Sin embargo, con la adición de la sal de ácido graso soluble en agua a la alimentación líquida, se podían evitar todas las dificultades de operación. Además, el producto obtenido ya tenía un grado de fluidez importante, pero la estabilidad en condiciones ambientales todavía era mala.

De acuerdo con la presente invención, tanto el comportamiento de fluidez como la estabilidad en condiciones ambientales mejoran mucho más mezclando al menos una sal pulverulenta de un ácido graso de cadena media a larga con un contraíón multivalente con el producto sólido que se obtiene después de secar la solución acuosa y que preferiblemente tiene un contenido de agua menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5% en peso y más preferiblemente menor que 3% en peso.

El ácido graso de cadena media a larga del ácido graso pulverulento tiene una longitud de cadena de 7 a 23 átomos de carbono y preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono. La sal pulverulenta preferiblemente es una sal de un metal alcalinotérreo, en particular de magnesio o calcio, aunque también son posibles otros iones de metales bivalentes, tales como de cinc, cobre o cobalto, o incluso iones de metales trivalentes tales como por ejemplo hierro. Los ácidos grasos adecuados son otra vez ácidos grasos naturales tales como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido

oleico, ácido linoleico y ácido linolénico o ácidos grasos sintéticos tales como ácidos grasos impares o ácidos grasos ramificados con longitud de cadena entre 7 y 23 átomos de carbono. También se pueden usar mezclas de sales de ácidos grasos. Además, se pueden añadir otros aditivos simultáneamente con el fin de lograr características particulares del producto final deseadas, conocidas por los expertos en la técnica, p. ej., polvo de sílice, en particular sílice de pirólisis o fundida, sulfatos, carbonatos, agentes colorantes, etc. Ventajosamente, se mezclan de 0,1 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,2 a 0,5 partes en peso de polvo de sílice, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, con el producto sólido secado. De esta forma, se podría evitar la compactación del polvo fluido en el recipiente (bolsa) herméticamente cerrado en donde se almacena.

La sal de ácido graso pulverulenta debe mezclarse en una forma pulverulenta con el producto sólido seco. La mezcla de polvos se puede producir por diferentes tecnologías con resultados satisfactorios: mezcladora de lecho fluidizado, mezcladora de paletas, mezcladora de tambor, mezcladora de alta cizalladura, etc. La sal pulverulenta se mezcla con el producto sólido seco en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario. Preferiblemente se añade al mismo en una cantidad de al menos 0,5 partes en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos 1,0 parte en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de al menos 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de la sal de amonio cuaternario delicuescente. Con el fin de mantener el contenido del compuesto de amonio cuaternario en el producto final tan alto como sea posible, la sal pulverulenta se añade en una cantidad menor que 10 partes en peso, preferiblemente menor que 6 partes en peso y lo más preferiblemente menor que 4 partes en peso por 100 partes en peso de la sal de amonio cuaternario delicuescente.

El polvo fluido tiene preferiblemente un tamaño medio de partículas mayor que 20 μm , preferiblemente mayor que 50 μm y más preferiblemente mayor que 100 μm , pero menor que 1000 μm , preferiblemente menor que 800 μm y más preferiblemente menor que 600 μm . El tamaño medio de partículas es un promedio en volumen, es decir, 50% en volumen de las partículas tienen un tamaño menor que el tamaño medio de partículas mientras que 50% en volumen tienen un tamaño de partículas mayor. La ventaja de los tamaños de partículas mayores es que se puede lograr la misma estabilidad y propiedades de fluidez con menos sal de ácido graso pulverulenta.

El producto que se obtenía usando una cantidad adecuada de la sal o sales de ácidos grasos solubles en agua en la etapa de secado y una cantidad adecuada de la sal o sales de ácidos grasos pulverulentas durante la etapa de mezcla de polvos, mostraba excelentes fluidez y estabilidad en condiciones ambientales. Sin embargo, solo la combinación de estas dos sales como se ha descrito antes daba resultados satisfactorios: la sal de ácido graso soluble en agua en estado disuelto en el líquido de alimentación en la etapa de secado y la sal de metal pulverulenta mezclada en forma seca en una segunda etapa. Cuando se omitió la sal de ácido graso en una de las dos etapas, el producto ya no mostró las propiedades deseadas. Incluso, simplemente cambiando el orden de la adición de las dos sales de ácidos grasos, por lo tanto, añadiendo la sal de ácido graso de metal multivalente durante la etapa de secado y la sal de ácido graso de metal univalente durante la etapa de mezclamiento, parecía que era perjudicial para la calidad del producto final.

El polvo fluido obtenido por el procedimiento según la invención contiene preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y lo más preferiblemente al menos 95% en peso de la sal de amonio cuaternario. El polvo es fluido de modo que fluye por gravedad a través de un orificio redondo que tiene un diámetro de solo 6 mm. Además es estable de modo que preferiblemente permanece fluido cuando se mantiene en forma de una capa fina que tiene un grosor de aproximadamente 3 mm durante 3 horas a 20°C y una humedad relativa del aire de 75%. Se almacena en un recipiente herméticamente cerrado, en particular en una bolsa herméticamente cerrada, de modo que se puede almacenar durante un tiempo muy largo sin perder sus propiedades de fluidez.

El polvo fluido se puede en particular usar para preparar una mezcla de aditivos para piensos. Esta mezcla de aditivos para piensos se obtiene mezclando el polvo fluido con otros polvos para lograr la llamada premezcla. Los otros polvos pueden comprender vitaminas, minerales, antioxidantes, agentes antimicrobianos, antihelmínticos, complementos microbianos, oligosacáridos, enzimas, aminoácidos, acidificantes, sabores, agentes de control del olor, aglutinantes de gránulos, agentes de flujo, grasas, carotenoides y modificadores de la canal. La mezcla de aditivos para piensos normalmente comprende entre 1 y 15% en peso del polvo fluido de la presente invención. Los otros polvos mencionados antes se describen con más detalle en:

- National research Council (NRC), 1993, Nutrient Requirements of Fish, pág. 3-37
- National research Council (NRC), 1994, Nutrient Requirements of Poultry, 9ª edición revisada, pág. 3-18; y en
- National research Council (NRC), 1998, Nutrient Requirements of Swine, 10ª edición revisada, pág.74-99

Estas publicaciones, y en especial los diferentes productos dados como ejemplos de los aditivos, se incorporan en la presente memoria por referencia.

Ejemplos

La fluidez de los polvos se midió añadiendo 200 ml a un embudo y midiendo el tiempo necesario para que fluyera fuera de la abertura (6 mm de diámetro). Se usó arena fina seca como una referencia (33 segundos).

La estabilidad del producto se observó extendiendo 1 g de cloruro de colina en una capa fina de 2 mm sobre una placa de aluminio y almacenándola en una cámara climática a 20°C y humedad relativa de 75%. Este ensayo debe representar en una escala a corto plazo, cómo se comportaría el producto a granel almacenado en una bolsa abierta en un par de días. Cuando se usó el mismo ensayo para el cloruro de colina comercial al 60% en mazorcas de maíz (portador vegetal) como referencia, el producto se volvía pegajoso ya después de 90 minutos.

Ejemplo 1

Una mezcla de 15 kg de cloruro de colina acuoso al 55% y 125 g de estearato de sodio, se calentó a 60°C. La solución se alimentó a un secador por atomización (diámetro 2 m, altura 4,5 m, aire entrante a 160°C) por un inyector tipo fuente. El producto seco se recogió en la parte inferior de un ciclón y contenía 0,6% de agua y 1,5% de estearato sódico. El resto era cloruro de colina. No se observaron depósitos en la cámara de secado, el ciclón o las válvulas rotatorias. El producto se dejó enfriar y después se añadieron 500 g a una mezcladora Lödige a escala de laboratorio junto con 10 g de estearato de calcio y 1 g de sílice Sipernat® 22S. Después de mezclar durante 15 minutos, se obtuvo un buen polvo fluido que no tenía terrones.

*Tamaño de partículas d50 = 70 µm (promedio en volumen)

*Fluidez = 29 segundos

*Estabilidad: no se observaron terrones o gotitas de agua en 5 h

Ejemplo 2

Una mezcla de 15 kg de cloruro de colina acuoso al 70%, 80 g de palmitato de sodio y 80 g de estearato de sodio, se calentó a 95°C. La solución se alimentó a un secador por atomización (diámetro 2 m, altura 4,5 m, aire entrante a 200°C) por un atomizador de disco giratorio. Mediante un flujo de aire separado, se inyectó directamente sílice Sipernat® 22S a la secadora con una tasa correspondiente a 0,2% en el producto seco. El producto seco se recogió en la parte inferior del ciclón y se mezcló de una forma continua con 2% de estearato de calcio en una mezcladora de paletas. El tiempo de permanencia medio en la mezcladora era aproximadamente 8 minutos. El polvo resultante no tenía terrones y mostraba una buena fluidez.

*Tamaño de partículas d50 = 90 µm

*Fluidez = 35 segundos

*Estabilidad: no se observaron terrones. Se podían observar gotitas de agua en la superficie solo después de 3 h.

Ejemplo comparativo 3

Una mezcla de 15 kg de cloruro de colina acuoso al 55% y 30 g de palmitato de sodio y 90 g de oleato de sodio, se calentó a 60°C. La solución se alimentó a un secador por atomización (diámetro 2 m, altura 4,5 m, aire entrante a 160°C) por un inyector tipo fuente. El producto seco se recogió en la parte inferior de un ciclón y contenía 0,7% de agua y 97,9% de cloruro de colina. No se pudieron observar depósitos en la cámara de secado, el ciclón o las válvulas rotatorias. El producto se dejó enfriar y después se añadieron 500 g a una mezcladora Lödige a escala de laboratorio junto con 15 g de estearato de calcio y 2 g de CaCO₃. Después de mezclar durante 15 minutos, se obtuvo un buen polvo fluido que no tenía terrones.

*Tamaño de partículas d50 = 72 µm

*Fluidez = 30 segundos

*Estabilidad: no se observaron terrones o gotitas de agua en 5 h

Ejemplo 4

Una mezcla de 2 kg de cloruro de colina acuoso al 75%, 20 g de glicerol y 20 g de estearato de sodio, se calentó a 95°C. Después el líquido se vertió en una capa fina sobre una placa cerámica caliente a 240°C. La solidificación se produjo muy rápido y se formó una capa de tipo vidrio sobre la placa. Después de 2 minutos, la placa se dejó enfriar a 40°C y la colina seca se raspó de la superficie para obtener partículas gruesas. Se molieron y tamizaron 500 g de este material y posteriormente se mezcló con 10 g de estearato de calcio en polvo y 1 g de sílice Sipernat® 22S en una mezcladora Lödige a escala de laboratorio. El polvo resultante tenía un contenido de agua de 1,1%.

*Fluidez = 30 segundos

*Estabilidad: no se observaron terrones o gotitas de agua en 5 h

Ejemplo comparativo 5

Una mezcla de 4,2 kg de betaína de glicina acuosa al 60%, 6,5 g de palmitato de sodio y 6,5 g de estearato de

5 sodio, se calentó a 50°C. La solución se alimentó a un secador por atomización (diámetro 2 m, altura 4,5 m, aire entrante a 160°C) por un inyector tipo fuente. El producto seco se recogió en la parte inferior de un ciclón y contenía 0,5% de agua y 98,9% de betaína de glicina. No se observaron depósitos en la cámara de secado, el ciclón o las válvulas rotatorias. El producto se dejó enfriar y después se añadieron 500 g a una mezcladora Lödige a escala de laboratorio junto con 7,5 g de palmitato de calcio y 7,5 g de estearato de calcio. Después de mezclar durante 15 minutos, se obtuvo un buen polvo fluido que no tenía terrones.

*Tamaño de partículas d50 = 74 µm

*Fluidez = 31 segundos

*Estabilidad: no se observaron terrones o gotitas de agua en 24 h

10 Ejemplo comparativo 6

15 Se alimentó una solución acuosa de cloruro de colina al 75% a un secador por atomización (diámetro 2 m, aire entrante a 165°C). El producto seco se recogió en la parte inferior del ciclón y contenía 1,2% de agua. El producto salía principalmente en forma de terrones del material y era difícil de manipular en las posteriores etapas del procedimiento debido a la pegajosidad creciente. Además, se podían observar ya algunos depósitos poco tiempo después de la operación de secado en el ciclón y las válvulas rotatorias.

*Tamaño de partículas: no medido

*Fluidez = no medida (terrones)

*Estabilidad: gotitas de agua en la superficie después de 5 minutos; licuefacción completa después de 30 minutos

Ejemplo comparativo 7

20 A 10 kg de una solución acuosa de cloruro de colina al 55% a 60°C, se añadieron 120 g de estearato de sodio y 165 g de estearato de calcio. Después de mezclar durante 30 minutos con una mezcladora Ultra-Turrax se obtuvo una dispersión que era estable durante al menos un par de horas. La dispersión se secó por atomización como se ha explicado en el ejemplo 1. El producto que se recogió en la parte inferior del ciclón era muy aterronado y por lo tanto no se podían medir el tamaño de partículas y la fluidez. Después de moler el producto, el polvo resultante todavía mostraba una fluidez demasiado baja para la medición. Además, el producto tenía ya gotitas de agua claramente visibles después de 90 min en el ensayo de estabilidad. Este ejemplo muestra la importancia del orden de adición de las sales de ácidos grasos de metales alcalino y alcalinotérreo.

25 Ejemplo comparativo 8a

30 Una solución acuosa de cloruro de colina al 75% se alimentó a un secador por atomización (diámetro 2 m, altura 4,5 m, aire entrante a 160°C) por un atomizador de disco giratorio. No se añadió sal de ácido graso de metal alcalino a la alimentación. En su lugar, se añadió estearato de calcio en forma sólida directamente a la cámara de secado mediante un flujo de aire. El flujo de calcio se dosificó de forma que se obtuvo 2,5% en el producto final. El producto se recogió en la parte inferior del ciclón y se dejó enfriar. El producto tenía tendencia a volverse de piedra con el enfriamiento.

35 Después, se mezclaron 500 g del producto en una mezcladora Lödige a escala de laboratorio con 5 g de estearato de calcio durante 15 minutos. El contenido de agua del producto final era 0,5%.

*Tamaño de partículas d50 = 50 µm

*Fluidez = no fluye

*Estabilidad: no se observaron gotitas de agua en 5 h

40 Ejemplo comparativo 8b

500 g del polvo obtenido después de secado en el ejemplo comparativo 8a, se mezcló en una mezcladora Lödige a escala de laboratorio junto con 7,5 g de estearato de sodio durante 15 minutos. El contenido de agua del producto final era 0,5%.

*Tamaño de partículas d50 = 50 µm

45 *Fluidez = no fluye

*Estabilidad: no se observaron gotitas de agua en 5 h

Ambos ejemplos comparativos 8a y 8b muestran la necesidad de que esté presente la sal de ácido graso de metal alcalino en estado disuelto antes de secado.

Ejemplo 9

5 Una solución acuosa de cloruro de colina al 75%, calentada a una temperatura de 80°C y que contiene estearato/palmitato de sodio al 0,5% (50:50) basado en la materia seca, se alimentó a un granulador de atomización mediante un inyector. El líquido se atomizó en un lecho estable de partículas de cloruro de colina y el material se secó en un flujo de aire caliente (temperatura del aire entrante 165°C) de modo que las partículas finas se recuperan en la parte superior del secador del aire saliente mediante un ciclón y después son recicladas a la parte inferior del secador para mantener el lecho. Las partículas pesadas (gránulos) se separan del lecho mediante un clasificador de partículas.

10 Una primera parte de los gránulos resultantes se ensayaron como tal en la cámara climática (ejemplo comparativo 9a). Una segunda parte se trató además en una etapa de mezclado en seco con 2% de estearato de sodio en forma sólida (ejemplo comparativo 9b). Una tercera parte se trató en una etapa de mezclado en seco con 2% de estearato de calcio en forma sólida (ejemplo 9c).

15 Una cuarta muestra (ejemplo comparativo 9d) se preparó de acuerdo con el ejemplo 1 del documento NL 6704009: se hizo una suspensión de estearato de sodio (al 20% basado en la materia seca) en solución acuosa de cloruro de colina al 70% por agitación enérgica a temperatura ambiente. La leche resultante se llevó a sequedad sobre una placa caliente. El sólido resultante se molió antes de añadirlo a la cámara climática junto con las otras tres muestras.

Cuando se mantuvieron secas, las muestras 1, 2 y 3 eran fluidas. La muestra 4 no fluía espontáneamente a través del embudo.

20 Se podían observar además diferencias importantes en el ensayo de estabilidad: las muestras 1, 2 y 4 ya se volvían pegajosas después de 1 h y mostraban claramente gotitas de agua sobre la superficie después de dos horas, mientras que la muestra 3 se clasificó como que todavía fluía después de 5 h.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para preparar un polvo fluido que contiene, en una base en peso seco, por 100 partes en peso del polvo, al menos 85 partes en peso, preferiblemente al menos 90 partes en peso y más preferiblemente al menos 95 partes en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario delicuescente, en donde dicho compuesto de amonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en betaína, especies de colina y cloruro y bromuro de tetrametilamonio, y en cuyo procedimiento el polvo fluido se prepara secando una solución acuosa de dicho compuesto de amonio cuaternario para conseguir un producto sólido y posteriormente mezclando al menos una sal pulverulenta de un ácido graso de cadena media a larga con un contraión multivalente con dicho producto sólido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso y menos de 10 partes en peso, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, caracterizado porque antes de secar dicha solución acuosa, se introduce en la misma al menos una sal soluble en agua de un ácido graso de cadena media a larga con un contraión univalente, disolviéndose al menos 0,1 partes en peso y menos de 10 partes en peso, de dicha sal soluble en agua en dicha solución acuosa, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelven al menos 0,2 partes en peso, preferiblemente al menos 0,3 partes en peso y más preferiblemente al menos 0,4 partes en peso de dicha sal soluble en agua en dicha solución acuosa por 100 partes de dicho compuesto de amonio cuaternario.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la solución acuosa se calienta a una temperatura mayor que 50°C, preferiblemente mayor que 60°C y más preferiblemente mayor que 75°C para disolver dicha sal soluble en agua en la misma.
- 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque más de 20%, preferiblemente más de 50% y más preferiblemente más de 75% de la sal soluble en agua introducida en la solución acuosa se disuelve en la misma antes de secar la solución.
- 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, se introducen en dicha solución acuosa menos de 5 partes en peso y preferiblemente menos de 3 partes en peso de dicha sal soluble en agua.
- 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución acuosa en donde se introduce dicha sal soluble en agua, contiene más de 50% en peso, preferiblemente más de 60% en peso y más preferiblemente más de 70% en peso de dicha sal de amonio cuaternario.
- 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, se mezclan al menos 0,5 partes en peso, preferiblemente al menos 1,0 parte en peso y más preferiblemente al menos 1,5 partes en peso de dicha sal pulverulenta, con dicho producto sólido,
- 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque por 100 partes en peso de dicho compuesto de amonio cuaternario, se mezclan menos de 6 partes en peso y preferiblemente menos de 4 partes en peso de dicha sal pulverulenta, con dicho producto sólido.
- 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto de amonio cuaternario es betaína de glicina o D,L-carnitina.
- 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha especie de colina se selecciona del grupo que consiste en cloruro de colina, bromuro de colina, hidróxido de colina, carboxilato de colina y carbonato de colina, preferiblemente cloruro de colina.
- 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la solución acuosa se seca por atomización en pequeñas gotitas y por secado de estas gotitas para producir partículas secas, secándose la solución acuosa en particular por secado instantáneo, secado en lecho fluidizado o secado por atomización, que también incluye granulación por atomización y aglomeración por atomización.
- 12.- Un polvo fluido obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 13.- Un polvo fluido según la reivindicación 12, caracterizado porque tiene un tamaño medio de partículas mayor que 20 μm , preferiblemente mayor que 50 μm y más preferiblemente mayor que 100 μm , pero menor que 1000 μm , preferiblemente menor que 800 μm y más preferiblemente menor que 600 μm .
- 14.- Un polvo fluido según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque permanece fluido cuando se almacena durante 3 horas en una capa fina de aproximadamente 3 mm y a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del aire de 75%.
- 15.- Una mezcla de aditivos para piensos que comprende el polvo fluido de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, mezclado con al menos un polvo adicional seleccionado del grupo que consiste en vitaminas, minerales, antioxidantes, agentes antimicrobianos, antihelmínticos, complementos microbianos, oligosacáridos, enzimas,

aminoácidos, acidificantes, sabores, agentes de control del olor, aglutinantes de gránulos, agentes de flujo, grasas, carotenoides y modificadores de la canal.