

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 736**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 229/76</b>	(2006.01) <b>A23K 20/24</b>	(2006.01)
<b>C07C 323/52</b>	(2006.01) <b>A23K 50/75</b>	(2006.01)
<b>C07C 319/20</b>	(2006.01)	
<b>C07C 319/28</b>	(2006.01)	
<b>C07C 227/18</b>	(2006.01)	
<b>C08B 37/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 2/04</b>	(2006.01)	
<b>C07C 323/58</b>	(2006.01)	
<b>C08L 5/00</b>	(2006.01)	
<b>A23K 20/22</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/FR2013/050549**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13136030**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13715332 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2825524**

54 Título: **Composiciones pulverulentas de un complejo entre un ácido y un metal y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**16.03.2012 FR 1252423**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.03.2019**

73 Titular/es:

**INNOV'IA 3I (100.0%)  
Montglandier  
63380 Pontaudur, FR**

72 Inventor/es:

**BUISSON, PIERRE;  
HUET, ROBERT;  
FOURNIER, SÉBASTIEN y  
VENDEVILLE, JEAN-EUDES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 703 736 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

Composiciones pulverulentas de un complejo entre un ácido y un metal y su procedimiento de preparación

La presente invención se refiere a composiciones pulverulentas de un complejo entre un ácido y un metal y su procedimiento de preparación.

5 La metionina, un aminoácido esencial, y el HMTBA, un análogo de la metionina, tienen aplicaciones generalizadas en los seres humanos como suplemento dietético o fármaco, así como en la nutrición animal. Se pueden preferir sus sales metálicas, por ejemplo calcio, magnesio o zinc, en forma sólida. Estos también permiten completar las deficiencias en elementos u oligoelementos. La sal de HMTBA más conocida es la sal dicálcica, que comprende dos moles de HMTBA equivalente por mol de calcio correspondiente a la fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ .

10 El documento EP140865A describe un procedimiento para la preparación de sales de calcio de HMTBA, que consiste en más de dos y menos de diez moles de equivalente de HMTBA por mol de calcio. Estas sales se obtienen haciendo reaccionar el HMTBA con una fuente de calcio seleccionada de óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ , carbonato de calcio  $(\text{CaCO}_3)$  y sal de HMTBA, por ejemplo, la sal  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ . El HMTBA está generalmente en una solución acuosa altamente concentrada, a la que se mezcla la fuente de calcio, luego el medio de reacción así obtenido se seca a una temperatura del orden 70 °C. Sin embargo, el medio de reacción de HMTBA  
15 con la fuente de calcio es muy viscoso y pegajoso: por lo tanto, es muy difícil de homogeneizar en mezcladores o reactores equipados con sistemas de agitación convencionales y, al final de la reacción, es necesario proceder a un secado in situ para drenar el reactor.

20 Reciclando la sal de calcio de HMTBA, por ejemplo la sal  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ , en la fuente de calcio antes de ponerla en contacto con el HMTBA, es posible mejorar la consistencia del medio de reacción y facilitar la implementación del procedimiento citado en el documento EP140865A. Pero, como se enseña en la US 4 335 257, esta mejora se observa para una proporción en peso de al menos el 20 % de dicha sal en relación con el medio de reacción, y para alcanzar una consistencia aceptable, puede ser necesario que esta proporción alcance el 80 % del medio de reacción. Tal tasa de reciclado del producto terminado en la mezcla de reacción reduce considerablemente la  
25 productividad de una planta industrial y obliga a un sobredimensionamiento grande del mezclador/reactor para una capacidad de producción deseada.

El documento WO03/011822A2 propone un procedimiento de preparación de sales de ácidos orgánicos, en particular sales de calcio, a partir de un ácido orgánico e hidróxido de calcio y/o óxido de calcio, en el que se deposita el ácido orgánico en un portador inerte antes de agregar la fuente de calcio. A pesar de la presencia de  
30 este soporte, es esencial introducir los dos reactivos mediante adiciones sucesivas para permitir el secado del medio de reacción entre dos adiciones. Este modo de operación aumenta significativamente el tiempo de residencia en el mezclador y también obliga a un gran tamaño de dicho mezclador para una capacidad de producción determinada. Además, el portador inerte se encuentra en el producto acabado seco, donde representa del 30 al 50 % en peso de la masa total, lo que reduce la cantidad de material activo en el mismo y, por lo tanto, genera costes adicionales para  
35 el uso del producto (almacenamiento, transporte, dosificación, ...).

Una solución que permita en parte evitar los obstáculos mencionados anteriormente sin tener que usar por tanto un soporte u otro excipiente, podría ser usar un procedimiento simple para preparar una o más sales de HMTBA por medio de un extrusor. La ventaja de tal procedimiento sería efectuar una mezcla rápida del ácido y el metal en poco tiempo y con fuerzas de corte que permitirían la extrusión de la sal de HMTBA sin dificultad. Sin embargo, este tipo  
40 de procedimiento llevaría a la formación de fideos a partir de la matriz de extrusión, no compatibles con los tamaños de partículas deseados en las aplicaciones finales de la sal de HMTBA, por ejemplo, el desarrollo de productos de alimentación animal. Además, faltaría secar el producto, lo que finalmente lleva a agregar dos operaciones unitarias adicionales de secado y molienda de la sal de HMTBA para hacerla utilizable.

Los documentos FR 1469803, US 2006/0251765 y US 6287627 describen procedimientos de preparación de sales entre el anión de un ácido y un catión metálico, comprendiendo dicho procedimiento una etapa para obtener una solución acuosa de dicha sal, y una etapa de secado dicha solución acuosa por pulverización.

Estos procedimientos de dos etapas hacen posible obtener sales en forma de polvos, cuyo tamaño granulométrico hace posible usar directamente dichos polvos, por ejemplo, para la preparación de productos de alimentación animal. Sin embargo, estos últimos introducen, además de la etapa de reacción, una etapa de secado adicional.  
50 Además, no permiten un extracto seco de la mezcla de reacción elevado; un extracto seco elevado conduciría a la obstrucción de las instalaciones utilizadas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar complejos entre un ácido y un metal, sin usar un portador u otro excipiente, en una sola etapa.

Otro objeto de la invención es proporcionar, en forma continua, complejos entre un ácido y un metal, en forma de polvos estables, fácilmente manipulables y adaptados a la aplicación a la que están destinados dichos complejos.  
55

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que permita un extracto seco de la mezcla de reacción elevado, sin obstrucciones.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de complejos entre un ácido y un metal, en forma continua.

- 5 La presente divulgación se refiere en particular a una partícula, esencialmente en forma de una esfera homogénea o de una fracción de esfera homogénea, que consiste esencialmente en un complejo, en particular una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, estando dicha partícula sustancialmente libre de ácido o anión no complejado y un metal o catión metálico no complejado, siendo dicho ácido diferente de ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, y siendo diferente dicho anión de formiato, acetato  
10 y propionato.

Por partícula, se entiende un pequeño elemento monolítico del material que está en una sola pieza y que por lo tanto, no consiste en una yuxtaposición de elementos más pequeños.

Por esfera homogénea, queremos decir una esfera o un esferoide en la cual (el cual) no se encuentra dicho ácido o anión, o dicho metal o catión, en estado puro.

- 15 En particular, una esfera homogénea es una esfera que comprende solo un complejo único entre un ácido y un metal determinados, en particular una sal única entre un anión y un catión determinados.

Por esferoide se entiende un sólido cuya forma se aproxima a la de la esfera.

- Por la expresión « dicho ácido o anión, o dicho metal o catión, en estado puro », se entiende que dicho ácido o anión, o dicho metal o catión, no está íntimamente mezclado con dicho complejo, pero en cambio forma al menos un  
20 espacio donde se encuentra puro.

Por fracción de esfera homogénea, se entiende cualquier fragmento de una esfera homogénea rota.

Por metal según la invención, se entiende cualquier elemento de la tabla periódica, capaz de formar uno o más cationes, o un complejo con un ácido, y que pertenece a los grupos de metales, en particular metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y metaloides.

- 25 Por complejo según la invención se entiende un compuesto que comprende al menos un átomo de metal y al menos una molécula de un ácido como se define anteriormente, en el que al menos un átomo de la molécula de ácido está unido al átomo de metal o átomos de metal, para la preparación de complejos mixtos, mediante un enlace químico o una interacción química. A modo de ilustración, uno o más de dichos enlaces o una o más interacciones químicas se eligen entre enlaces iónicos, enlaces de coordinación, enlaces de Van der Waals... Cuando el enlace o la interacción  
30 química es un enlace iónico, el complejo es entonces una sal entre un ácido y un metal, respectivamente, en forma de un anión correspondiente a dicho ácido al menos una vez desprotonado y un catión metálico, producido a partir de un átomo de dicho metal.

Por "ácido o anión correspondiente", se entiende el ácido o anión formado por al menos una desprotonación de dicho ácido.

- 35 Por "metal o catión de metal correspondiente", se entiende el metal o un catión obtenido a partir de un átomo de dicho metal.

- La presente descripción divulga igualmente una partícula, esencialmente en forma de una esfera homogénea o una fracción de esfera homogénea, que consiste esencialmente en un complejo, especialmente una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, seleccionándose dicho ácido o  
40 anión correspondiente del grupo que consiste en ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico, ácidos algínicos, ácidos pectínicos y los aniones correspondientes, en particular 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, metionato, aspartato, alginatos y pectinatos, dicho metal o catión metálico es divalente o trivalente, dicha partícula tiene una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula, estando dicha partícula sustancialmente libre de ácido o anión no complejado y de metal o catión metálico no complejado.  
45

- La invención en particular se relaciona con una partícula, como una esfera homogénea o una fracción de una esfera homogénea, que consiste esencialmente en un complejo, incluyendo una sal, a partir de un ácido correspondiente o un anión y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, siendo dicho ácido o anión correspondiente 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA) o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, siendo dicho metal o catión de metal divalente, seleccionado de Ca o Ca<sup>2+</sup>, presentando dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al  
50 menos 50 %, especialmente al menos 70 %, más particularmente al menos 90 %, del peso total de dicha partícula, estando dicha partícula sustancialmente desprovista de ácido o de anión no complejado y de catión o de metal no complejado, siendo la relación del peso de dicho ácido o anión no complejado y/o dicho al menos un metal o catión

no complejo con respecto al peso total de dicha partícula, inferior a 20 %, y variando en particular de 0 a 5 %, más particularmente de 0 a 1 %.

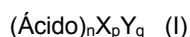
Un complejo según la invención puede ser un compuesto que comprende al menos un átomo de metal y al menos una molécula de un ácido, en particular un compuesto que comprende un átomo de metal y al menos una molécula de un ácido, en el que:

- un átomo de la molécula de ácido está unido a al menos un átomo de metal, mediante un enlace o interacción química, por ejemplo un enlace iónico, y
- otro átomo de la molécula de ácido está unido a dicho átomo metálico, por el mismo tipo de enlace o interacción química, por ejemplo, un enlace iónico.

Un complejo según la invención también puede ser un compuesto que comprende al menos un átomo de metal y al menos una molécula de un ácido, en particular un compuesto que comprende un átomo de metal y al menos una molécula de un ácido, en el que:

- un átomo de la molécula de ácido está unido a al menos un átomo de metal, mediante un enlace o interacción química, por ejemplo un enlace iónico, y
- otro átomo de la molécula de ácido está unido a dicho átomo metálico por otro tipo de enlace o interacción química, por ejemplo, un enlace de coordinación.

A título de ilustración, un complejo de la invención puede representarse por la siguiente fórmula I:



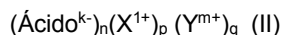
en la que X e Y representan, independientemente el uno del otro, un metal,

n es un número entero que varía de 1 a 10, y

p y q son números enteros que varían de 0 a 10, variando la suma de p y q de 1 a 10.

Un complejo entre un ácido o un anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente según la invención denota en particular una sal, entre un anión y un catión.

A título de ilustración, una sal de la invención se puede representar mediante la siguiente fórmula (II):



en la que:

X e Y representan, independientemente el uno del otro, un metal,

k es un número entero que varía de 1 a 7,

l y m son números enteros que varían de 1 a 7,

n es un número entero que varía de 1 a 10, y

p y q son números enteros que varían de 0 a 10,

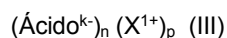
k, l, m, n, p y q son tales que:  $kn = lp + mq$ .

Por lo tanto, "Ácido<sup>k-</sup>" representa un anión de un ácido, portando dicho anión k cargas negativas.

"X<sup>1+</sup>" representa un catión metálico que porta 1 carga positiva.

"Y<sup>m+</sup>" representa un catión metálico que porta m cargas positivas.

En particular, una sal de la invención puede representarse por la siguiente fórmula (III):



en la que:

X representa un metal,

k es un número entero que varía de 1 a 7, siendo k en particular igual a 1

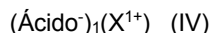
l es un número entero que varía de 1 a 7,

n es un número entero que varía de 1 a 10, y

p es un número entero que varía de 0 a 10, en particular siendo igual a 1,

k, l, n y p son tales que:  $kn = lp$ .

- 5 De manera aun más particular, una sal de la invención puede representarse por la siguiente fórmula (IV):



en la que:

X representa un metal,

l es un número entero que varía de 1 a 7.

- 10 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula que consiste esencialmente en un complejo, en particular una sal, siendo dicho complejo, en particular dicha sal, capaz de precipitar en fase acuosa, resultando dicha fase acuosa de la mezcla entre un primer medio acuoso, en particular una solución acuosa, que contiene dicho ácido y un segundo medio acuoso, en particular una solución o suspensión acuosa que contiene dicho metal o catión, a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 100 °C, variando la masa de dicho complejo, en particular la sal, sobre la masa total de dicha fase acuosa, de 15 a 90 %, en particular de 40 a 75 %.

Así, el primer medio acuoso contiene dicho ácido. El segundo medio acuoso contiene dicho metal o catión.

- 20 Por "complejo capaz de precipitar en fase acuosa", se entiende que hay al menos una temperatura, en el intervalo de temperatura ambiente a 100 °C, y al menos una relación de masa compleja sobre la masa total de dicha fase acuosa, en el intervalo de 15 a 90 %, en particular de 40 a 75 %, tal que la mezcla del primer medio acuoso y el segundo medio acuoso, para formar dicha fase acuosa, provoca la precipitación de dicho complejo en dicha fase acuosa.

- 25 Se entiende que el término "precipitación del complejo en la fase acuosa" significa la creación de una fase sólida, que comprende la totalidad o parte de dicho complejo, a partir de dicha fase acuosa, pudiendo contener posiblemente dicha fase acuosa, después de la precipitación, una parte del complejo, en solución.

Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula, esencialmente en forma de una esfera homogénea o una fracción de esfera homogénea, en donde dicha esfera es sólida, hueca o contiene aberturas.

Por esfera sólida, se entiende una esfera formada de material sustancialmente desprovisto de cavidades.

- 30 Por esfera hueca, se entiende cualquier esfera formada de material provisto de al menos una cavidad o vacuola.

Por "esfera que contiene aberturas", se entiende una esfera hueca de la cual al menos una de las cavidades o vacuola se comunica con el exterior de dicha esfera.

Se pueden encontrar ejemplos de tales formas de partículas en Masters, K. Spray drying Handbook; Ed. Longman Scientific and Technical, 1988, p 323, figure 8.5 a à f.

- 35 Cabe señalar que las partículas ilustradas en dicho trabajo no tienen la misma composición que las partículas de la presente invención.

Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula en la que la relación de la masa de dicho ácido o anión no complejoado y/o de dicho al menos un metal o catión no complejoado, con respecto a la masa total de dicha partícula, es inferior a 20 % y varía en particular de 0 a 5 %, más particularmente de 0 a 1 %.

- 40 Si la masa de dicho ácido o anión no complejoado es mayor que 20 %, la cantidad de dicho ácido o anión no complejoado no permite obtener partículas secas y no conduce a la producción de una composición pulverulenta. Además, la cantidad de sal formada ya no es suficiente y no permite que las partículas obtenidas satisfagan las necesidades buscadas en aplicaciones posteriores de dichas partículas.

- 45 Según un modo de realización ventajoso, la relación de la masa de dicho ácido o anión no complejoado con respecto a la masa total de dicha partícula es cero (0 %) y la masa de dicho metal o catión en la masa total de dicha partícula es cero o entre 0 y 5 %, preferiblemente entre 0 y 1 %, para asegurar una conversión total de dicho ácido.

Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula en la que, para cualquier elemento de  $1 \mu\text{m}^2$  considerado en la superficie de dicha partícula, la relación de la masa de dicho complejo, en particular dicha sal, con respecto a la masa total del material que ocupa dicho volumen varía de 70 % a 100 %.

5 Dicha relación se puede medir, por ejemplo, mediante análisis atómico en microscopía electrónica de barrido en una superficie de  $1 \mu\text{m}^2$ .

Si dicha relación es inferior al 70 %, esto refleja una falta de homogeneidad de dicha partícula, es decir, una mezcla no homogénea entre dicho ácido o anión y dicho metal o catión a escala de partículas.

En contraste, si dicha relación es mayor que 70 %, la partícula se considera homogénea, es decir, que la mezcla entre dicho ácido o anión y dicho metal o catión es homogénea a escala de partículas.

10 Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula que tiene una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula.

15 Se considera como amorfo un compuesto en el que los átomos no respetan ningún orden a distancia media y grande. En contraste, un compuesto cristalino es un compuesto en el que los átomos se organizan en una red ordenada y respetan un orden a distancia media y grande. Entre estos dos extremos se encuentran compuestos semicristalinos, igualmente llamados compuestos parcialmente amorfos.

Por lo tanto, se entiende por "fracción amorfa" la fracción de compuesto en forma amorfa; una fracción amorfa del 0 % corresponde a un compuesto cristalino, mientras que una fracción amorfa del 100 % corresponde a un compuesto amorfo.

20 Se sabe que es interesante, en ciertos campos de la industria, y en particular en los campos agroalimentario y farmacéutico, poder disponer de partículas amorfas o partículas cuya fracción amorfa sea alta. De hecho, para las partículas cuyo contenido amorfo es inferior al 50 %, las transiciones de fase posteriores, en particular la recristalización de una fase amorfa durante el almacenamiento de un producto que comprende dichas partículas, podrían modificar profundamente su cinética de disolución así como su biodisponibilidad.

25 Actualmente está bien establecido que las formas amorfas o semicristalinas presentan una mejor cinética de disolución, y finalmente una mejor biodisponibilidad, que las formas cristalinas de los ingredientes activos muy poco solubles en medios acuosos.

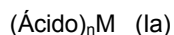
30 La fracción amorfa se puede cuantificar mediante diversas técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, descritas en Threlfall, T. L. Analyst 1995, 120, p. 2435-2459 o en Caira, M. R. Topics in Current Chemistry 1998, 198, p 163-208, como difracción de rayos X o calorimetría de barrido diferencial en modo isotérmico.

35 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción también divulga una partícula en la que dicho ácido o anión correspondiente se selecciona del grupo que comprende ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico, ácido ascórbico, ácidos alginicos, ácidos pectínicos y aniones correspondientes, en particular 4-hidroxi-2-metil-tio-butanoato, metioninato, aspartato, ascorbato, alginatos y pectinatos.

Dicho ácido o anión correspondiente se elige en particular del grupo que comprende ácido 4-hidroxi-2-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y metioninato.

40 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho ácido o anión correspondiente se selecciona del grupo que comprende ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico, y los aniones correspondientes, en particular 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, metionato y aspartato, siendo elegido dicho metal o catión en particular entre Ca, Mg, y los cationes correspondientes, más particularmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

45 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga igualmente una partícula en la que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:



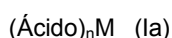
en la que

M representa dicho metal,

50 siendo n igual a 2 cuando dicho metal es divalente y 3 cuando dicho metal es trivalente, siendo dicho complejo en particular una sal, particularmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Cu}$ ,  $(\text{HMTBA})_3\text{Fe}$ ,  $(\text{HMTBA})_3\text{Al}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Cu}$ ,  $(\text{Metionina})_3\text{Fe}$ ,

(Metionina)<sub>3</sub>Al, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Ca, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Mg, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Fe, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Mn, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Zn, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Cu, (ácido aspártico)<sub>3</sub>Fe, o (ácido aspártico)<sub>3</sub>Al, aún más particularmente una sal de fórmula (HMTBA)<sub>2</sub>Ca, (HMTBA)<sub>2</sub>Mg, (HMTBA)<sub>2</sub>Fe, (HMTBA)<sub>2</sub>Mn (HMTBA)<sub>2</sub>Zn, (HMTBA)<sub>2</sub>Cu, (Metionina)<sub>2</sub>Ca, (Metionina)<sub>2</sub>Mg, (Metionina)<sub>2</sub>Fe, (Metionina)<sub>2</sub>Mn, (Metionina)<sub>2</sub>Zn, (Metionina)<sub>2</sub>Cu, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Ca, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Mg, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Fe, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Mn, (ácido aspártico)<sub>2</sub>Zn o (ácido aspártico)<sub>2</sub>Cu.

El objeto de la invención es también una partícula, en forma de una esfera homogénea o de una fracción de esfera homogénea, que consiste esencialmente en un complejo, en particular una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, siendo dicho ácido o anión correspondiente ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA) o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, siendo elegido dicho metal o catión metálico divalente, entre Ca o Ca<sup>2+</sup>, teniendo dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula, estando dicha partícula sustancialmente desprovista de ácido o de anión no complejado y de metal o catión no complejado, siendo la relación de la masa de dicho ácido o anión no complejado y/o dicho al menos un metal o catión no complejado con respecto a la masa total de dicha partícula inferior a 20 %, y variando en particular de 0 a 5 %, más particularmente de 0 a 1 %, en la que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:



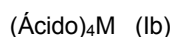
en la que M representa dicho metal, siendo n igual a 2 cuando dicho metal es divalente, siendo dicho complejo en particular una sal, más particularmente una sal de fórmula (HMTBA)<sub>2</sub>Ca.

Por lo tanto, dicho ácido y dicho metal pueden proporcionarse en condiciones estequiométricas, es decir, en las proporciones de fórmula (Ia), para formar dicho complejo de fórmula (Ia).

Cabe señalar, particularmente a nivel industrial, que es probable que las proporciones de ácido y metal sean susceptibles de apartarse de estas condiciones estequiométricas teóricas: en cualquier caso, la eventual diferencia es tal que, en la partícula considerada la relación de la masa de dicho ácido o anión no complejado y/o de dicho al menos un metal o catión no complejado con respecto a la masa total de dicha partícula es inferior a 20 %, y varía en particular de 0 a 5 %, más particularmente de 0 a 1 %.

Según otro modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho complejo se selecciona del grupo que consiste en alginatos de calcio y pectinatos de calcio.

Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula en la que dicho complejo tiene la siguiente fórmula Ib:



en la que M representa dicho metal,

siendo dicho complejo en particular de fórmula (HMTBA)<sub>4</sub>Ca.

Por lo tanto, para formar dicho complejo de fórmula (Ib), en particular (HMTBA)<sub>4</sub>Ca, dicho ácido y dicho metal son susceptibles de ser proporcionados en condiciones hiperestequiométricas, es decir, en las proporciones de la fórmula (Ib). Estas condiciones se denominan hiperestequiométricas, porque la proporción de ácido en relación con el metal es mayor en la fórmula (Ib) que la encontrada en la sal de referencia de fórmula (Ia), en particular (HMTBA)<sub>2</sub>Ca.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que comprende Li, Na, K, Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, B, Al, Ga, In y los cationes correspondientes, en particular Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> y In<sup>3+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga igualmente una partícula en la que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que consiste en Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, B, Al, Ga, In, en particular Mg, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn y los cationes correspondientes, en particular Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, más particularmente Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que comprende Li, Mg, Ca, Fe, Mn, Cu y Zn y los cationes correspondientes, en particular Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción también divulga una partícula en la que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que consiste en Mg, Ca, Cu y los cationes correspondientes, en particular Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho metal es Li o el catión es Li<sup>+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción también divulga una partícula en la que dicho metal es Na o el catión es Na<sup>+</sup>.

- 5 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho metal es K o el catión es K<sup>+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga igualmente una partícula que consiste esencialmente en una sal entre un anión de un ácido y al menos un catión metálico.

- 10 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho catión se selecciona de cationes divalentes y trivalentes, y en particular se selecciona de Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, y In<sup>3+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción también divulga una partícula en la que dicho catión se selecciona de Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

- 15 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho catión es Li<sup>+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga igualmente una partícula en la que dicho catión es Na<sup>+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho catión es K<sup>+</sup>.

- 20 Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una partícula en la que dicho anión es 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es Ca<sup>2+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión se selecciona del grupo que consiste en Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>, en particular Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>.

- 25 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga igualmente una partícula en la que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión se selecciona del grupo que consiste en Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>, en particular Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es Li<sup>+</sup>.

- 30 Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción también divulga una partícula en la que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es Na<sup>+</sup>.

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción se refiere a una partícula en la que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es K<sup>+</sup>.

- 35 La invención también se refiere a una composición pulverulenta de partículas, siendo dichas partículas tal como se definen anteriormente.

Por "composición pulverulenta de partículas", se entiende un sólido, en un estado fraccionado, que consiste en partículas de acuerdo con la presente invención.

Según un modo de realización ventajoso, el tamaño granulométrico de dichas partículas varía de 10 a 3000 µm, en particular de 20 a 300 µm, en media granulométrica [Dv(0,5)].

- 40 Por media granulométrica [Dv(0,5)] se entiende el diámetro granulométrico medio, medido por difracción láser, teniendo el 50 % de las partículas de dicha composición un diámetro mayor que dicho diámetro medio y teniendo el 50 % de las partículas de dicha composición un diámetro inferior al dicho diámetro medio.

Según un modo de realización ventajoso, dicha composición pulverulenta posee un índice de flujo que varía de 4 a 18 [índice Flodex™].

- 45 El procedimiento Flodex® (Dow-Lepetit) mide la fluidez (o aptitud para fluir) de un polvo. Una muestra se coloca en un cilindro liso que tiene un orificio circular en la parte inferior. El orificio se cierra durante el llenado. Una vez que se introduce la cantidad total de polvo, se abre el orificio inferior. Un polvo con buena fluidez fluye a través de un agujero pequeño, mientras que un polvo con poca fluidez requiere un agujero grande para salir del cilindro. El índice de fluidez Flodex™ es igual al diámetro, en milímetros, del orificio más pequeño a través del cual el polvo ha caído tres veces de manera consecutiva.
- 50



Dicha composición pulverulenta también tiene una densidad que varía desde 150g/l hasta 900 g/l, según la norma AFNOR NF V 04-344.

5 Según un modo de realización ventajoso, la descripción se refiere a una composición pulverulenta en la que, para una parte sustancial de dicha composición, una partícula de dicha parte se aglomera con al menos otra partícula de dicha parte.

Por "partícula aglomerada con al menos otra partícula", se entiende una partícula que se yuxtapone o fusiona con al menos otra partícula, formando así un aglomerado, es decir, un conjunto no monolítico.

10 Por la expresión "para una parte sustancial de dicha composición, una partícula de dicha parte se aglomera con al menos otra partícula de dicha parte", se entiende que hay una parte de la composición, en la que una partícula de dicha parte se aglomera con al menos otra partícula de dicha parte, de manera que la mayoría de las partículas más finas de dicha composición se aglomeran, se unen o se fusionan con otras partículas de la composición, de modo que ya no queda más de 10 % de partículas finas de la composición, inferiores a 100 µm.

15 La invención también se refiere a una composición de partículas en polvo, siendo dichas partículas como se define anteriormente según la invención, variando el tamaño granulométrico de dichas partículas de 10 a 3000 µm, en particular de 20 a 300 µm, en media granulométrica [Dv(0,5)], y/o dicha composición tiene un índice de flujo que varía de 4 a 18 [índice Flodex], y/o dicha composición es tal que la mayoría de las partículas más finas de la composición están aglomeradas, pegadas o fusionadas a otras partículas de la composición, de modo que no queda más del 10 % de las partículas finas de la composición, inferiores 100 µm.

20 La invención también se refiere al uso de una composición pulverulenta como se describe anteriormente, en alimentos para animales.

25 La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición pulverulenta de partículas que consiste esencialmente en un complejo, especialmente una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, comprendiendo dicho procedimiento una etapa poner en contacto dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por pulverización para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación.

Sorprendentemente, los autores han notado que la cinética de dicha precipitación era perfectamente compatible con un procedimiento de secado por pulverización a pesar de que el tiempo de puesta en contacto no excede unos pocos minutos, incluso generalmente menos de un minuto.

30 Los autores también se sorprendieron al observar que un procedimiento según la invención permitía un extracto seco de la mezcla de reacción elevado sin obstrucciones, obteniéndose dicha mezcla de reacción mediante dicha puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente.

El procedimiento según la invención hace posible obtener dicha composición pulverulenta después de la precipitación de dicho complejo y el secado de dicha composición pulverulenta, y esto, a pesar del aumento exponencial de la viscosidad observada durante dicha precipitación.

35 Además, al final de un procedimiento según la invención, la composición pulverulenta obtenida es directamente manipulable, con la granulometría correcta, donde existe la posibilidad de reciclar, en el contexto de la conformación de la composición pulverulenta tal como los expertos en la técnica lo llevan a cabo en una torre de efectos múltiples, de ninguna manera altera la capacidad de producción o la calidad del producto resultante del procedimiento, lo que lo convierte en un procedimiento extremadamente robusto y productivo.

40 Por composición directamente manipulable se entiende una composición cuyo flujo permite el manejo, la transferencia, la carga o la descarga.

Finalmente, el secado por pulverización es extremadamente rápido, no aparece una reacción de oscurecimiento como se observa a menudo en productos ya comercializados, o ya obtenidos por otros procedimientos.

45 Se entiende por secado por pulverización según la invención un procedimiento para secar la mezcla de reacción obtenida por dicha puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente, pulverizando dicha mezcla en una corriente de aire caliente al mismo tiempo utilizando dispositivos de pulverización tales como boquillas, turbinas o discos giratorios. El secado y la transferencia del agua se llevan a cabo al aire debido a la diferencia en la presión de vapor entre la gota formada y el aire en la periferia de la gota.

50 Debe observarse que el secado por pulverización de una mezcla de reacción como se encuentra en la presente invención se denomina secado por atomización reactiva.

Diversos dispositivos permiten realizar un secado por atomización reactiva según la invención. Como ejemplo de un dispositivo de secado por pulverización, se pueden mencionar las torres de secado de efecto simple, en forma de paso, con lecho de aire fluidizado interno o externo del tipo de efecto de torre múltiple, bien conocidas por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, en un efecto de torre única de 10 Kg/h de capacidad de evaporación, una mezcla estequiométrica de un ácido, por ejemplo HMTBA, en un medio acuoso y una fuente de metal de un metal o catión, por ejemplo, cal en suspensión en agua, en caudales de 2 a 7 kg/h respectivamente, con temperaturas de entrada de 180 a 100 °C y temperaturas de salida de 150 a 65 °C, proporciona 1 a 10 kg/h de composición pulverulenta según la invención.

- 5 Dicho dispositivo para llevar a cabo el secado por atomización reactiva según la invención comprende opcionalmente un dispositivo de pulverización complementario de agente antiaglomerante, por ejemplo a través de un dispositivo de dosificación de polvo.

La presente solicitud se refiere también a un procedimiento de preparación de una composición pulverulenta de partículas como se describe anteriormente, constituidas esencialmente de un complejo, principalmente una sal, entre un ácido o un anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de poner en contacto dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por pulverización para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación, siendo seleccionado dicho ácido o anión correspondiente del grupo que consiste en ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico, ácidos algínicos, ácidos pectínicos y los aniones correspondientes, en particular 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, metionato, aspartato, alginatos y pectinatos, siendo dicho metal o catión metálico divalente o trivalente, presentando dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición pulverulenta de partículas, siendo dichas partículas como se definen anteriormente según la invención, que consisten esencialmente en un complejo, en particular una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de poner en contacto dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por pulverización para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación, siendo dicho ácido o anión correspondiente ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, siendo dicho metal o catión metálico divalente, seleccionado del grupo que consiste en Ca o Ca<sup>2+</sup>, presentando dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula.

Según un modo de realización ventajoso, un procedimiento según la invención comprende una etapa de pulverización durante la cual continúa la precipitación de dicho complejo, en particular dicha sal.

De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, las etapas de contacto y pulverización se llevan a cabo utilizando el mismo dispositivo, en particular un dispositivo que comprende un elemento de pulverización giratorio, siendo seguida la puesta en contacto inmediatamente por la pulverización.

Por "contacto inmediatamente seguido por la pulverización", se entiende que dentro del mismo dispositivo, un medio de puesta en contacto está conectado directamente a un medio de pulverización.

Los dispositivos que permiten llevar a cabo dentro de ellos la etapa de puesta en contacto, seguida inmediatamente por la etapa de pulverización, son en particular, pero de forma no limitativa, turbinas o discos giratorios como se describe en la solicitud de patente EP 2257380; la puesta en contacto tiene lugar entonces, por ejemplo, en una cámara de mezcla de una turbina, y el complejo así formado se pulveriza, inmediatamente después del contacto, con la ayuda de dicha turbina.

Según otro modo de realización ventajoso, un procedimiento según la invención comprende una etapa de secado por pulverización de dicho complejo, en particular dicha sal, durante la cual la precipitación de dicho complejo, en particular dicha sal, continúa hasta la completa solidificación de la partícula.

Según otro modo de realización ventajoso, un procedimiento según la invención comprende los siguientes pasos:

- 45 - puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por pulverización para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación;
- 50 - pulverización de dicho complejo, en particular dicha sal, durante la precipitación, durante la cual dicha precipitación continúa, para obtener un conjunto de partículas pulverizadas;
- secado por pulverización de dicho conjunto de partículas pulverizadas, durante las cuales dicha precipitación continúa hasta la completa solidificación de la partícula, para obtener una composición pulverulenta estable;
- 55 - recuperación de dicha composición pulverulenta.

Por "composición pulverulenta estable" se entiende una composición pulverulenta que no se aglomera en condiciones normales de almacenamiento, como una temperatura por debajo de 20 °C y una humedad relativa de menos del 70 %.

Una composición pulverulenta estable no requiere molienda posterior.

5 De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, un procedimiento según la invención comprende los siguientes pasos:

- puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por pulverización, usando un dispositivo que permite dicha puesta en contacto, para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación

10 - pulverización de dicho complejo, en particular dicha sal, durante la precipitación, durante la cual dicha precipitación continúa, utilizando un dispositivo de pulverización, para obtener un conjunto de partículas pulverizadas, siendo dicha pulverización inmediatamente posterior al ajuste en contacto, siendo dicho dispositivo de pulverización idéntico al que permite el contacto, en particular un dispositivo que comprende un elemento de pulverización giratorio;

15 - secado por pulverización de dicho conjunto de partículas pulverizadas, durante las cuales dicha precipitación continúa hasta la completa solidificación de la partícula, para obtener una composición pulverulenta estable;

20 - recuperación de dicha composición pulverulenta.

Según otro modo de realización ventajoso, dicha puesta en contacto se realiza mezclando un medio acuoso, en particular una solución acuosa, que contiene dicho ácido y un medio acuoso, en particular una solución o suspensión acuosa que contiene dicho metal o catión.

25 Un procedimiento según la invención permite así obtener dicha composición pulverulenta cuando se inicia la precipitación del complejo cuando dicho ácido se pone en contacto con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente, es decir, cuando el medio acuoso que contienen dicho ácido y dicho metal o catión tienen concentraciones altas respectivas de ácido y metal, en las que se obtiene la precipitación de dicho complejo. Para permitir que la composición pulverulenta se obtenga poniendo por separado dicho ácido en contacto con dicho metal o catión y luego formando la sal formada en forma de polvo, deberían alcanzarse concentraciones muy bajas de ácido y metal como se muestra en la curva de tiempo de precipitación en función del contenido de sólidos de la mezcla que se muestra en la Figura 2, lo que llevaría a una forma de sal en polvo formada en condiciones económicas muy desfavorables.

35 Por lo tanto, un procedimiento según la invención hace posible trabajar a altas concentraciones de ácido, que son más altas que en los procedimientos en los que la precipitación de dicha mezcla no es deseable y, por lo tanto, se evita, en particular al utilizar medios acuosos que contienen dicho ácido y/o medio acuoso que contienen dicho metal o catión en concentraciones relativamente bajas.

40 El ácido y dicha fuente del metal o catión, en particular dichos medios acuosos que contienen respectivamente dicho ácido y dicho metal o catión, se introducen en dichos dispositivos de pulverización para constituir dicha mezcla de reacción y producir allí después de secar dicha composición pulverulenta. Por supuesto, está dentro del conocimiento general de los expertos en la técnica adaptar las características de dichos dispositivos.

La elección del dispositivo de pulverización será en particular para garantizar concomitantemente o no la mezcla de dichos medios acuosos y dicha pulverización.

45 Las condiciones óptimas de tiempo, temperatura y energía requeridas para dicha pulverización dependen de la naturaleza química de los reactivos que son dicho ácido y dicha fuente del metal o catión y la naturaleza química de dicho complejo buscado, y serán determinadas caso a caso por la persona experta.

Los caudales de alimentación de los dichos dos reactivos, ácido y fuente del metal o catión, se regulan de acuerdo con su naturaleza química respectiva y el tipo de complejo buscado.

50 Los dispositivos de pulverización son preferiblemente, pero no están limitados a, boquillas de pulverización de alta presión, de monofluido o bifluido, con mezcla externa o interna, en las que el fluido portador puede ser aire, un gas neutro o vapor o una mezcla de estos fluidos; se pueden emplear turbinas, recipientes invertidos o discos giratorios como se describe en la solicitud de patente EP 2257380.

55 Los dispositivos de pulverización, los compuestos para la línea de alimentación de la pulverización y el elemento de pulverización, pueden ser concebidos preferentemente para asegurar un tiempo de residencia mínimo necesario para la formación del complejo y el inicio de la precipitación de dicho complejo.

Para aumentar la efectividad de la puesta en contacto, puede ser ventajoso agregar una cámara de mezcla antes o durante la pulverización para asegurar un tiempo de puesta en contacto, antes de la pulverización, relativamente corto, unos pocos minutos como máximo.

5 Según un modo de realización ventajoso, dicha puesta en contacto dura de 400 ms a 5 minutos, en particular de 5 a 30 segundos.

Según un modo de realización ventajoso, dicha puesta en contacto dura de 100 ms a 5 minutos, en particular de 100 ms a 30 s.

10 Según otro modo de realización ventajoso, la temperatura durante dicha puesta en contacto y hasta dicha pulverización varía de temperatura ambiente a 150 °C, preferiblemente de 40 a 120 °C, incluso más preferiblemente de 60 a 95 °C.

Según otro modo de realización ventajoso, la presión durante dicha puesta en contacto y hasta dicha pulverización varía desde la presión atmosférica hasta 600 bares.

La cámara de mezcla puede estar equipada con un dispositivo adaptado de mezcla interno.

15 Según un modo de realización ventajoso, dicha puesta en contacto se realiza en un dispositivo tal como mezcladores estáticos o dinámicos, en particular mezcladores, extrusores y mezcladores sin partes internas, tales como mezcladores ultrasónicos.

Todo el dispositivo de secado por atomización, en particular los dispositivos de pulverización descritos anteriormente, hace posible optimizar la producción de la composición pulverulenta con tasas de conversión muy altas de los reactivos.

20 La composición pulverulenta final, en forma de polvo seco con una granulometría controlada, se recupera así directamente en una sola pasada, sin la necesidad de ninguna manipulación adicional.

25 Para tener una composición pulverulenta que sea aún más homogénea en granulometría, el dispositivo de secado puede completarse inyectando las partículas finas del procedimiento directamente en la zona de pulverización o usando dispositivos de pulverización de tipo disco giratorio como se describe en la solicitud de patente EP 2257380 para controlar de manera más eficiente el aerosol generado.

30 Se prefiere el uso de una torre de secado en la que el tiempo de residencia sea lo más alto posible, desde unos pocos segundos hasta varios minutos. El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente en una torre del tipo de efecto múltiple o del tipo de paso muy alto, con un lecho de aire fluidizado integrado en la parte inferior del equipo y un secador de aire con un lecho fluidizado externo de acuerdo con la aplicación del producto final, el contenido de agua esperado e integrando las cinéticas de precipitación del complejo obtenido.

Según otro modo de realización ventajoso, un procedimiento según la invención comprende una etapa de aglomeración adicional.

35 Por lo tanto, una aglomeración se puede llevar a cabo rociando agua con una boquilla de pulverización, en un lecho de composición pulverulenta, por ejemplo, de 500 g en un lecho de aire fluidizado de tipo Glatt GPCG1, con un caudal de aire de fluidización de 150 a 300 m<sup>3</sup>/h, un caudal de agua de pulverización de 2 a 20 g/mn con una temperatura de entrada de 40 a 120 °C y una temperatura de salida de 25 a 100 °C.

Según otro modo de realización ventajoso, dicha torre de secado por atomización es una torre de secado por atomización de efecto múltiple, comprendiendo dicha etapa de secado también una aglomeración.

40 Así, el secado y la aglomeración se pueden llevar a cabo ventajosamente en una torre MSD de 100 a 400 Kg/h de capacidad de evaporación, rociando dichos medios acuosos en la torre de secado que comprenden un lecho estático en la parte inferior de la torre de acuerdo con la Figura 1 con caudales de pulverización de 50 a 500 kg/h, temperaturas de entrada de 100 a 250 °C y temperaturas de salida de 40 a 150 °C.

Según otro modo de realización ventajoso, dicha puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente se lleva a cabo de manera continua.

45 Según otro modo de realización ventajoso, dicho ácido o anión correspondiente se selecciona del grupo que comprende ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico, ácido ascórbico, ácidos algínicos, ácidos pectínicos y los aniones correspondientes, en particular 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato, metioninato, aspartato, ascorbato, alginatos y pectinatos.

50 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho ácido o anión correspondiente se selecciona del grupo que comprende ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), metionina, ácido aspártico y los aniones correspondientes, en particular 2-

hidroxi-4-metil-tio-butanoato, metionato y aspartato, elegido dicho metal o catión, en particular, de Ca, Mg y cationes correspondientes, más particularmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Según un modo de realización ventajoso, la solicitud describe un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:



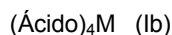
en la que

M representa dicho metal,

siendo n igual a 2 cuando dicho metal es divalente y 3 cuando dicho metal es trivalente, siendo dicho complejo, en particular, una sal, especialmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{HMTBA})_3\text{Fe}$ ,  $(\text{HMTBA})_3\text{Al}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Cu}$ ,  $(\text{Metionina})_3\text{Fe}$ ,  $(\text{Metionina})_3\text{Al}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Ca}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Mg}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Fe}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Mn}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Zn}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Cu}$ , (ácido aspártico) $_3\text{Fe}$ , o (ácido aspártico) $_3\text{Al}$ , aún más particularmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{HMTBA})_2\text{Cu}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Mn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{Metionina})_2\text{Cu}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Ca}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Mg}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Fe}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Mn}$ , (ácido aspártico) $_2\text{Zn}$  o (ácido aspártico) $_2\text{Cu}$ .

Según otro modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho complejo se selecciona del grupo que consiste en alginatos de calcio y pectinatos de calcio.

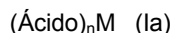
20 Según un modo de realización ventajoso, la invención se refiere a un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho complejo tiene la siguiente fórmula Ib:



en la que M representa dicho metal,

siendo dicho complejo en particular de fórmula  $(\text{HMTBA})_4\text{Ca}$ .

25 La presente invención también se refiere a un procedimiento como se define anteriormente según la invención, en el que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:



donde M representa dicho metal, siendo dicho complejo en particular una sal, más particularmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ .

30 Según otro modo de realización ventajoso, dicho metal o catión correspondiente se elige del grupo que comprende Li, Na, K, Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, B, Al, Ga, In, y los cationes correspondientes, en particular  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{In}^{3+}$ .

35 Según una realización particularmente ventajosa, dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que comprende Li, Mg, Ca, Fe, Mn, Cu y Zn y los cationes correspondientes, en particular  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

40 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que comprende Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, B, Al, Ga, In, en particular Mg, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn y los cationes correspondientes, en particular  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ , más particularmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

Según un modo de realización ventajoso, la descripción divulga un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho metal o catión correspondiente se selecciona del grupo que comprende Mg, Ca, Cu y los cationes correspondientes, en particular  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

45 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho metal es Li o el catión es  $\text{Li}^+$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga un procedimiento en el que dicho metal es Na o el catión es  $\text{Na}^+$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho metal es K o el catión es  $\text{K}^+$ .

Según una realización particularmente ventajosa, dichas partículas consisten esencialmente en una sal entre un anión de un ácido y al menos un catión metálico.

5 Según otro modo de realización ventajoso, dicho catión se elige entre cationes divalentes y trivalentes, y en particular se elige entre  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , y  $In^{3+}$ .

De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, dicho catión se elige de  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga un procedimiento en el que dicho catión es  $Li^+$ .

10 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho catión es  $Na^+$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga un procedimiento en el que dicho catión es  $K^+$ .

15 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión se elige del grupo que comprende  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , en particular  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga un procedimiento en el que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es  $Li^+$ .

20 Según un modo de realización ventajoso, la presente solicitud se refiere a un procedimiento en el que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es  $Na^+$ .

Según un modo de realización ventajoso, la presente descripción divulga un procedimiento en el que dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es  $K^+$ .

Según otro modo de realización ventajoso, dicha fuente mineral de dicho metal o catión se elige entre hidróxidos metálicos, leches de hidróxidos metálicos, óxidos metálicos y carbonatos metálicos correspondientes.

25 Según otro modo de realización ventajoso, dicha fuente mineral de dicho metal o catión es de origen natural.

Según otra realización particularmente ventajosa, dicho anión es 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión es  $Ca^{2+}$ , siendo la fuente de  $Ca^{2+}$  seleccionada de cal, leche de cal, cal apagada, hidrogenocarbonato de calcio y carbonato de calcio.

Según otro modo de realización ventajoso, dicha fuente de  $Ca^{2+}$  es  $Ca(OH)_2$ .

30 Según otro modo de realización ventajoso, dicho anión es metioninato o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y dicho catión se elige del grupo que comprende  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , seleccionándose la fuente de dicho catión de entre óxido, hidróxido, solución acuosa de hidróxido y carbonato de dicho catión.

La presente solicitud también se refiere a una partícula que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

35 La presente solicitud también se refiere a un conjunto de partículas que pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

La presente solicitud también se refiere a aglomerados que pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

### Descripción de las figuras

40 La Figura 1 es un diagrama de bloques de un procedimiento según la invención, implementado en una torre de múltiples efectos. Un medio acuoso que contiene un ácido, simbolizado por el círculo A, opcionalmente pasa a través de un calentador 130 y alimenta mediante una bomba 131 el dispositivo 134 de contacto. Un medio acuoso que contiene un metal o catión metálico simbolizado por el círculo B eventualmente pasa a través de un calentador 132 y se suministra mediante una bomba 133 al dispositivo 134 de contacto. La fase acuosa resultante de la mezcla entre el medio acuoso A y el medio acuoso B, se pulveriza en la torre de atomización a través del dispositivo 104 de pulverización destinado a la producción de aerosoles monodispersos o polidispersos.

45 El círculo C representa un dispositivo de pulverización de agente antiaglomerante complementario a través de un dosificador 136 de polvo, si es necesario.

El círculo D representa la introducción del gas vector caliente en una versión de secado por atomización a través del ventilador 124.

El círculo E representa la introducción del gas portador secundario, para el secado y/o enfriamiento final de la composición estabilizada final obtenida, sólida o solidificada a través de un ventilador 137.

5 Un ciclón 138 separa todo o parte del producto final F, es decir, la composición pulverulenta que se recupera y el gas portador G que se elimina.

También se puede proporcionar un lecho 139 fluidizado externo vibrador para recuperar todo o parte del producto final H, es decir, la composición del polvo, desde la parte inferior de la torre.

10 La introducción del aire E secundario se realiza a través de un fondo 142 permeable de la torre 135 para poner el material pulverulento en forma de lecho fluidizado. El aire gastado se descarga a través de un orificio 143 provisto a través de la pared superior del recinto 101. En este ejemplo, el aire gastado luego pasa a través del ciclón 138 que produce en un lado partículas del producto F y G. La mayoría de las partículas se recolectan justo por encima de la pared 142 permeable. La Figura 1 ilustra que las partículas se recolectan directamente en F o a través del lecho 139 fluidizado externo en H cuando hay uno previsto.

15 Además, se puede proporcionar la adición, representada por el círculo I, en la zona de pulverización, de una sustancia en polvo, en particular partículas finas de la composición pulverulenta recuperada en la salida del ciclón 138, producto F, o de la instalación, inyectada mediante el dispositivo 141 que consiste principalmente en un dosificador de polvo.

20 La Figura 2 es un gráfico que representa el tiempo de precipitación (en minutos) de una mezcla entre una leche de cal y HMTBA, en función del extracto seco total de dicha mezcla (en porcentaje).

La Figura 3 es un gráfico relacionado con la muestra "R", que representa el flujo de calor en función de la temperatura, medido por calorimetría de barrido diferencial en modo isotérmico (en DSC - calorimetría de barrido diferencial). Se observa un pico de fusión a 103 °C durante el aumento de la temperatura y un pico de cristalización a 92 °C (comienzo del pico a 102 °C) durante el descenso de la temperatura.

25 La Figura 4 es un gráfico relacionado con la muestra "T7", que representa el flujo de calor en función de la temperatura, medido por calorimetría diferencial de barrido en modo isotérmico (en DSC - calorimetría diferencial de barrido). Se observa un pico endotérmico de muy baja amplitud a 82 °C durante el aumento de temperatura, seguido por un rango endotérmico extendido no característico de los picos de fusión. No se observa ningún fenómeno térmico durante el descenso de la temperatura, por lo que no hay recristalización del producto.

La Figura 5a representa el patrón de difracción 2D obtenido para la muestra "T7".

La Figura 5b representa el diagrama de polvo obtenido para la muestra "T7".

La Figura 6a representa el patrón de difracción 2D obtenido para la muestra "R".

La Figura 6b representa el diagrama de polvo obtenido para la muestra "R".

35 El análisis de difracción de rayos X de las muestras de T7 y R se realizó utilizando un difractómetro Bruker APEX-II Quasar equipado con una microfuentes de molibdeno ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

Cada muestra fue premezclada con un mortero durante dos minutos.

Cada uno de los polvos así obtenidos se transfiere luego a un capilar de 0,5 mm de diámetro transparente a los rayos X, y luego se monta en un goniómetro.

40 Las características del registro son perfectamente idénticas para cada muestra, a saber:

- distancia del detector: 80mm
- tiempo del registro: 999s

45 - rotación uniforme de la muestra a lo largo del eje Phi de 359° durante la adquisición

- posición de los ángulos Chi, Kappa y Omega = 0°
- temperatura de registro 685 °C

50 Los patrones de difracción 2D obtenidos para cada una de las muestras corresponden a las Figuras 5a y 6a.

La reagrupación angular de estas imágenes bidimensionales se realizó luego utilizando el software XRD2DScan 4.1.1, luego de restar de cada imagen el ruido de fondo registrado en las mismas condiciones, para obtener las curvas mostradas en las Figuras 5b y 6b.

Los ejemplos 1 a 9 que siguen ilustran la invención.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de la sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca

Una leche de cal preparada con 30 % de materia seca, se mezcla de forma continua en una tubería que contiene un mezclador estático con una solución de HMTBA con 88 % de materia seca en la proporción 22,2 % de cal (calculado sobre la materia seca comprometida) y 77,8 % HMTBA (calculado sobre la materia seca comprometida).

10 El tiempo de puesta en contacto es de 7 segundos.

La mezcla de reacción se pulveriza luego utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica, en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 140 °C y una temperatura de salida de 79 °C.

15 El producto se recoge luego en un secador de lecho de aire fluidizado para obtener un polvo aglomerado para simular una torre de atomización de efecto múltiple.

El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA de 81,4 %, Ca<sup>2+</sup> de 11,8 % y una humedad de 1,3 %. La granulometría media es de 240 μm y la densidad es de 300 g/l.

### Ejemplo 2: Otra preparación de la sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca

20 Una leche de cal preparada con 30 % de materia seca, se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 138 kg/h con una solución de HMTBA a 88 % de materia seca a 154 Kg/h para dar una mezcla de reacción 60 % de materia seca.

El es de 15 segundos.

La mezcla de reacción se pulveriza utilizando una boquilla conocida por los expertos en la técnica, en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 185 °C y una temperatura de salida de 128 °C.

25 El producto obtenido contiene 84,9 % de HMTBA, 12,0 % de Ca<sup>2+</sup> y 0,5 % de agua.

La granulometría media es de 156 μm (Dv(0,5) en granulometría láser), la densidad es de 170 g/l.

### Ejemplo 3: Preparación de una sal de Mg de HMTBA (comparativa)

Una suspensión de hidróxido de magnesio a 20 % de materia seca se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 2,9 kg/h, con una solución de HMTBA al 70 % de materia seca a 4,3 Kg/h.

30 El tiempo de puesta en contacto durante la atomización reactiva es de 7 segundos.

La mezcla de reacción luego se pulveriza utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 140 °C y una temperatura de salida de 76 °C.

35 El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA de 91,2 %, un contenido de Mg<sup>2+</sup> de 7,4 % y un contenido de humedad de 1,4 %.

La granulometría media es de 7 μm y la densidad es de 310 g/l.

### Ejemplo 4: Preparación de una sal de Li de HMTBA (comparativa)

Una leche de hidróxido de litio preparada con un 10 % de materia seca se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 3,6 kg/h con una solución de HMTBA al 70 % de materia seca a 4,0 kg/h.

40 El tiempo de puesta en contacto es de 7 segundos.

La mezcla de reacción luego se pulveriza utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica en una torre de atomización con una temperatura de entrada de 160 °C y una temperatura de salida de 70 °C.

El producto obtenido contiene 89,2 % de HMTBA, 4,2 % de Li<sup>+</sup> y 6,6 % de agua.

La granulometría media es de 5 μm, la densidad es de 360 g/l.



**Ejemplo 5: Preparación de la sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca utilizando una turbina de atomización**

Una leche de cal preparada a 20 % de materia seca, se mezcla de forma continua en una turbina de atomización (atomizador tipo NIRO) a 3,9 kg/h con una solución de HMTBA a 70 % de materia seca a 3,4 Kg/h.

El tiempo de puesta en contacto es de 120 milisegundos.

- 5 El producto se atomiza luego en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 140° C y una temperatura de salida de 90 °C.

El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA de 85,0 %, Ca<sup>2+</sup> de 10,7 % y una humedad de 1,3 %.

La granulometría media es de 43 µm y la densidad es de 380 g/l.

**Ejemplo 6: Preparación de una sal de metionina**

- 10 Una leche de cal preparada a 20 % de materia seca, se mezcla de forma continua en una tubería que contiene un mezclador estático con una solución de metionina a 20 % de materia seca.

El tiempo de puesta en contacto es de 7 segundos. El caudal de la leche de cal es de 1,5 Kg/h y el de la solución de metionina es de 6,0 Kg/h.

- 15 La mezcla de reacción luego se pulveriza utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 160 °C y una temperatura de salida de 75 °C.

El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA de 86,9 %, Ca<sup>2+</sup> de 11,7 % y una humedad de 1,3 %.

La granulometría media es de 35 µm y la densidad es de 300 g/l.

- 20 **Ejemplo 7: Preparación de una sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca de acuerdo con un procedimiento que no pertenece a la presente invención, y comparación del producto obtenido con un producto según la invención**

Se prepara una sal de HMTBA agregando, en un recipiente, 100 g de HMTBA 88 % de materia seca y 88 g de leche de cal que contiene 25 % de materia seca.

La mezcla se agita con un mezclador de hélice durante 20 segundos.

- 25 La mezcla obtenida se deja cristalizar durante 20 horas a temperatura ambiente y luego se seca en un horno a 105 °C durante 24 horas.

El producto "R" así obtenido se tritura con un mortero.

Las condiciones de obtención de la muestra "R" permiten obtener una sal de HMTBA cristalizada.

- 30 Este producto "R" y una sal de HMTBA obtenida de acuerdo con las condiciones de realización del ejemplo 2 llamada "T7" se analizan mediante difracción de rayos X y calorimetría de barrido diferencial en modo isotérmico (en DSC - calorimetría diferencial de barrido). La Figura 3 obtenida por DSC muestra que la muestra R tiene un pico endotérmico de baja energía durante el aumento de la temperatura y un pico exotérmico durante el descenso de la temperatura. Estos dos picos reflejan, respectivamente, la fusión de los cristales y la recristalización de estos cristales durante el enfriamiento.

- 35 Un segundo ciclo de temperatura da los mismos fenómenos endo- y exotérmicos, lo que hace posible verificar que realmente es un fenómeno reversible de fusión-cristalización. No se observan otros fenómenos térmicos durante estos ciclos de temperatura. Se deduce que el compuesto "R" es un compuesto cristalino al 100 %.

- 40 Para el compuesto resultante de la invención por DSC, la Figura 4 muestra que se observa un pico endotérmico de muy pequeña amplitud a 82,39 °C que podría corresponder a un fenómeno de transición vítrea (típico de sistemas amorfos) seguido de fenómenos endotérmicos extendidos no característicos de los picos de fusión. No se observa ningún fenómeno térmico durante el descenso de la temperatura, por lo que no hay recristalización del producto al final del primer aumento de temperatura.

Se puede concluir que, a diferencia de la muestra "R" la muestra de la invención está principalmente en forma amorfa.

Estas mismas muestras fueron analizadas por difracción de rayos X.

- 45 Las Figuras 5b y 6b muestran que el primer pico es mucho más ancho para la muestra T7 que para la muestra "R". Esto indica que hay un orden en la distancia corta pero no en la larga, como lo sugiere la ausencia de picos

posteriores (en particular los de 5° y 9,2°). Esto va en la dirección de una muestra totalmente amorfa, con solo un orden de corta distancia. El grado de cristalinidad sería entonces cercano al 0 %.

**Ejemplo 8: Otra preparación de la sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca**

5 Una leche de cal preparada al 26,2 % de materia seca, se mezcla de forma continua mediante un dispositivo de mezcla ultrasónico a 126 kg/h con una solución de HMTBA a 88 % de materia seca a 143 kg/h para obtener una mezcla de reacción de 59 % de materia seca.

El tiempo de puesta en contacto es de 20 segundos.

10 La mezcla de reacción se pulveriza utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica, en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 200 °C y una temperatura de salida de 136 °C.

El producto obtenido contiene 83,5 % de HMTBA, 12,3 % de Ca<sup>2+</sup> y 2,7 % de agua.

**Ejemplo 9: Otra preparación de la sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca**

15 Una leche de cal preparada con 45 % de materia seca, se mezcla de manera continua en una tubería que contiene un mezclador estático con una solución de HMTBA con 88 % de materia seca en la proporción 20 % de cal (calculado sobre la materia seca comprometida) y 80 % HMTBA (calculado sobre la materia seca comprometida).

El tiempo de puesta en contacto es de 7 segundos.

La mezcla de reacción se pulveriza luego utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la técnica, en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 160 °C y una temperatura de salida de 90 °C.

20 El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA del 85,3 %, de Ca<sup>2+</sup> del 11,1 % y un contenido de humedad del 1,7 %. La granulometría media es de 40 µm y la densidad es de 380 g/l.

**Ejemplo 10: Preparación de una sal de sodio de ácido aspártico (comparativo)**

25 Una solución de hidróxido de sodio al 50 % en concentración en masa se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 1,4 kg/h con una suspensión de ácido aspártico a 20 % en concentración en masa a 11,6 kg/h.

El tiempo de puesta en contacto es de 15 segundos. El producto se atomiza luego en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 180 °C y una temperatura de salida de 95 °C.

El producto obtenido es un polvo blanco estable que tiene un flujo de fluido y una buena solubilidad en agua. La granulometría media es de 55 µm, la humedad es de 2,3 % y el pH en solución es de 6,5.

30 **Ejemplo 11: Preparación de una sal de calcio de ácido aspártico.**

Una leche de cal preparada al 30 % de materia seca se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 1,9 kg/h con una suspensión de ácido aspártico a 20 % en concentración de masa a 10,4 kg/h.

El tiempo de puesta en contacto es de 15 segundos. El producto se atomiza luego en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 180 °C y una temperatura de salida de 90 °C.

35 El producto obtenido es un polvo blanco estable que tiene un flujo de fluido y una buena solubilidad en agua. La granulometría media es de 35 µm, la humedad es de 2,9 % y el pH en solución es de 6,8.

**Ejemplo 12: Preparación de una sal de (HMTBA) tipo 4**

Una leche de cal preparada con 30 % de materia seca se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 70 kg/h con una solución de HMTBA a 88 % de materia seca a 193 kg/h.

40 El tiempo de puesta en contacto es de 15 segundos. Luego, el producto se atomiza en una torre de atomización de efectos múltiples con una temperatura de entrada de 180 °C, una temperatura de salida de 95 °C y un reciclaje de las partículas finas en la zona de pulverización.

El producto obtenido tiene un contenido de 91,6 % de HMTBA, 5,7 % de calcio y una humedad de 1,5 %.

**Ejemplo 13: Preparación de una sal de Cu de HMTBA (comparativa)**

45 Una suspensión de 35 % de hidróxido de cobre en peso seco se mezcla de forma continua en un tubo que contiene un mezclador estático a 2,8 kg/h, con una solución de HMTBA a 88 % de materia seca a 3,5 kg/h.

El tiempo de puesta en contacto durante la atomización reactiva es de 8 segundos.

La mezcla de reacción se pulveriza luego utilizando una boquilla según el conocimiento de los expertos en la materia en una torre de atomización de efecto simple con una temperatura de entrada de 140 °C y una temperatura de salida de 80 °C.

- 5 El producto obtenido tiene un contenido de HMTBA del 81,8 %, un contenido de Cu<sup>2+</sup> del 15,4 % y un contenido de humedad del 1,2 %.

La granulometría media es de 40 µm y la densidad es de 420 g/l.

**Ejemplo 14: Uso de una sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca según la invención para la alimentación de gallinas ponedoras**

Resumen

- 10 Se alimentaron gallinas ponedoras con DL-metionina (DLM), o con una sal de HMTBA-Ca según la invención, o con una combinación (50/50) de ambas, durante 6 semanas. El rendimiento en puesta y los parámetros relativos a los huevos se midieron durante las 6 semanas. El HMTBA-Ca es tan efectivo como la DLM para la mayoría de los parámetros, pero mejora la eficiencia de la puesta (el índice de consumo o el peso promedio de los huevos). El HMTBA-Ca contribuye a una masa de albúmina más alta que la obtenida con DLM.
- 15 La combinación de HMTBA-Ca y DLM da resultados intermedios en los parámetros de rendimiento o los parámetros de huevo.

Condiciones experimentales

- 20 Se alojaron ochenta gallinas ponedoras de 45 semanas durante 6 semanas. y se asignaron al azar en tres grupos iguales (20 por grupo). Cada gallina fue alojada en una jaula individual a temperatura (20 ± 2 °C) y condiciones de iluminación controladas. A todas las gallinas se les ofreció un régimen basal similar, con o sin la adición de DLM, HMTBA-Ca o una mezcla 50/50 (HMTBA-Ca: DLM) (Tablas 1 y 2) para dar un suplemento en equivalente de metionina a 0,13 % para todas las composiciones alimenticias. Todas las gallinas ponedoras tuvieron acceso libre a agua potable y fueron alimentadas durante el período experimental de 6 semanas. El rendimiento de puesta de huevos, incluidos los componentes del huevo, se midió durante el período de 6 semanas.

- 25 **Tabla 1:** Composición del régimen alimentario (%)

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Materia prima	%	%	%
Maíz	50	50	50
Trigo	16,1	16,1	16,1
Torta de soja 48	22,07	22,07	22,07
Aceite de soja	0,95	0,95	0,95
DL-Metionina (NP99)	0,13	0	0,07
HMTBA-Ca	0	0,15	0,08
Caliza	8,12	8,12	8,12
Fosfato bicálcico	1,48	1,48	1,48

(continuación)

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3

ES 2 703 736 T3

Sal	0,35	0,35	0,35
Premezcla	0,8	0,8	0,8
Total	100	100	100
Nutrientes			
Proteína cruda (%)	16,5	16,5	16,5
Energía metabolizable (Kcal/kg)	2730	2730	2730
Calcio (%)	3,508	3,508	3,508
Fósforo disponible (%)	0,331	0,331	0,331
Dig. Metionina (%)	0,37	0,37	0,37
Dig. M+C (%)	0,603	0,603	0,603
Dig. Lisina (%)	0,722	0,722	0,722

**Tabla 2:** Niveles de suplementación con metionina: esperados y medidos (%)

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Metionina total (%)	0,35	0,24	0,28
Metionina añadida (%)	0,11	0,00	0,06
HMTBA agregado (%)	0,00	0,11	0,07
Total en equivalente de metionina (%)	0,35	0,35	0,35

Rendimiento de puesta y resultados relativos de las características del huevo.

- 5 Los datos sobre el rendimiento en puesta de huevos y la composición de los huevos (albúmina y yema) se presentan en la Tabla 3 a continuación.

Las gallinas ponedoras alimentadas con sal de HMTBA-Ca producen una mayor masa diaria de huevos que las alimentadas con DLM porque la masa promedio de huevos con HMTBA-Ca es 2,3 % más alta que la obtenida con DLM. La proporción de albúmina y yema no se ve afectada significativamente por la fuente de metionina, pero los

10 huevos de gallinas alimentadas con HMTBA-Ca contienen más albúmina (+ 3 %) en comparación con los huevos de gallinas alimentadas con DLM.

**Tabla 3:** Resultados relativos a los diferentes suplementos de metionina.

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	ANOVA

## ES 2 703 736 T3

	DLM		HMTBA-Ca		Mezcla 50/50		valor de p
	Media	Error estándar	Media	Error estándar	Media	Error estándar	
Peso corporal inicial (g/gallina)	1724,7	126,7	1738,6	135,6	1729,3	110,5	0,94
Ingesta diaria de alimentos (g/día)	112,4	8,1	112,7	5,9	113,0	5,9	0,97
Tasa de puesta (%)	95 %	5 %	95 %	4 %	96 %	4 %	0,63
Peso medio de los huevos (g/huevo)	63,4	4,0	64,9	3,6	64,1	3,1	0,47
Masa de huevo (g/día)	60,3	4,2	62,0	4,6	61,8	4,0	0,41
Albúmina (g/huevo)	38,38	2,78	39,53	2,67	39,14	2,69	0,71
Yema (g/huevo)	16,38	1,08	16,47	0,95	16,18	1,07	0,74
Índice de consumo (g alimento/g huevo)	1,87	0,12	1,82	0,12	1,83	0,10	0,44
Peso corporal final (g/gallina)	1834,9	98,0	1897,2	150,0	1850,2	112,8	0,28

### **Ejemplo 15: Uso de una sal (HMTBA)<sub>2</sub>Ca según la invención para la alimentación de pollos en crecimiento**

#### Resumen

- 5 Se suplementaron (0,3 %) pollos en crecimiento con DLM o con HMTBA o con HMTBA-Ca según la invención, durante 46 días. El HMTBA y más particularmente el HMTBA-Ca mostraron el mejor rendimiento de crecimiento. Además, el HMTBA-Ca mostró una digestibilidad de nutrientes significativamente mejor que las otras dos formas de metionina.

#### Condiciones experimentales

- 10 Ciento cuarenta y siete pollos obtenibles comercialmente (1 día, 48 g) fueron alojados desde el día 1 hasta el día 46, incluida la fase de inicio (días 1-21) y la fase de finalización (días 22-46). Todos los pollos se dividieron al azar en siete grupos iguales (21 por grupo), y cada grupo consistió en tres subgrupos de 7 aves cada uno. Cada subgrupo fue alojado en corrales a temperatura ( $28 \pm 2$  °C) y condiciones de iluminación controladas. A todos los pollos se les ofreció una dieta basal similar, con o sin la adición de DLM, HMTBA o HMTBA-Ca en niveles de 0 (control) o 0,3 % al inicio y 0 o 0,24 % durante la fase de finalización (Tabla 4). Todos los pollos tuvieron acceso libre a alimentos y agua potable durante el período de prueba de 46 días. La masa de los pollos se midió semanalmente y la ingesta de alimentos se controló durante todo el experimento.

Las heces de pollo se recolectaron durante los 3 días siguientes al 42º día del experimento, se congelaron y almacenaron (a -20 °C) para análisis químicos posteriores.

- 20 Al final del experimento, las aves se pesaron individualmente y se sacrificaron. La grasa abdominal, los músculos del muslo y lomos, se retiraron, liofilizaron y pesaron.

## ES 2 703 736 T3

**Tabla 4:** Composición de la alimentación.

Composición (%)	Fase de inicio (días 0-21)	Fase de finalización (días 21-46)
Maíz	50,42	49,72
Torta de soja	37,00	32,00
Trigo	4,00	8,00
NaCl	0,34	0,34
Fosfato dicálcico	1,90	1,50
Caliza	1,00	1,10
Colina	0,04	0,04
Aceite	5,00	7,00
Fuentes de metionina <sup>1</sup>	0 - 0,30	0 - 0,24
Premezcla vitaminas-minerales <sup>2</sup>	0,30	0,30
Composición de nutrientes		
ME, Mcal/kg	3,04	3,18
CP, %	20,97	19,27
Lys, %	1,12	1,10
Met + cisteína, %	0,67	0,63
Met	0,33	0,31
P disponible, %	0,44	0,37
Ca, %	0,97	19,27
P total, %	0,69	0,61
<sup>1</sup> HMTBA, DLM o HMTBA-Ca <sup>2</sup> Por kg de alimentación: vitamina A (acetato de retinol), 1,500 UI; colecalciferol, 200 UI; vitamina E (DL- $\alpha$ -tocoferol), 10 UI; riboflavina, 3,5 mg, ácido pantoténico, 10 mg; niacina, 30 mg; cobalamina, 10 g, cloruro de colina, 1,000 mg; biotina, 0,15 mg, ácido fólico, 0,5 mg, tiamina, 1,5 mg; piridoxina, 3,0 mg, Fe, 80 mg; Zn, 40 mg, Mn, 60 mg, I, 0,18 mg; Cu, 8 mg; Se, 0,15 mg.		

### Resultados

Rendimiento relativo al crecimiento y composición de las carcasas.

5 Los datos sobre el rendimiento del crecimiento y la composición de las carcasas se resumen en las Tablas 5 y 6. El peso corporal final y la ganancia de peso corporal son significativamente mayores en pollos alimentados con HMTBA 0,3 % en comparación con el grupo control. No hay diferencia significativa en la ingesta de alimentos entre los siete grupos, pero se observó un índice de consumo más bajo en el grupo HMTBA del 0,3 %. Durante el experimento, el peso de los muslos y los lomos de los pollos alimentados con HMTBA o HMTBA-Ca fue significativamente mayor que los alimentados con DLM. No hubo diferencia significativa en el peso de la grasa abdominal en función de la fuente de metionina, con la excepción de un aumento en el porcentaje de grasa abdominal en el grupo suplementado con HMTBA-Ca (0,3 %).

**Tabla 5:** Resultados relativos de la suplementación con DLM, HMTBA o HMTBA-Ca en pollos de 46 días\*.

Grupo	Peso corporal final (kg/pollo)	Ganancia en peso corporal (g/pollo/día)	Ingesta de alimentos (g/pollo/día)	Alimentación: ganancia (g:g)
Control	3,05 ± 0,10 <sup>a</sup>	67,85 ± 2,26 <sup>a</sup>	134,85 ± 3,72	1,99 ± 0,01
0,3 %DLM	3,17 ± 0,15 <sup>ab</sup>	70,47 ± 3,37 <sup>ab</sup>	141,51 ± 0,24	2,01 ± 0,10
0,3 %HMTBA	3,44 ± 0,02 <sup>b</sup>	76,41 ± 0,40 <sup>b</sup>	142,23 ± 8,46	1,86 ± 0,12
0,3 %HMTBA-Ca	3,38 ± 0,28 <sup>ab</sup>	75,08 ± 6,18 <sup>ab</sup>	144,53 ± 20,93	1,91 ± 0,12

\* Los valores se expresan como media ± desviación estándar. Cada grupo representa 21 pollos a la edad de 46 días.

a, b, cEn la misma columna, los valores con diferentes exponentes son significativamente diferentes (P <0,05).

10

**Tabla 6:** Efecto de DLM, HMTBA o HMTBA-Ca en la composición de las carcasas de pollo de 46 días\*.

Grupo	DL (g)	PDL (%)	DB (g)	PDB (%)	PDAT (%)
Control	549,42 ± 15,32 <sup>a</sup>	20,31 ± 0,16 <sup>ab</sup>	521,69 ± 64,00 <sup>a</sup>	20,88 ± 1,63 <sup>ab</sup>	1,77 ± 0,62 <sup>a</sup>
0,3 %DLM	586,03 ± 23,43 <sup>ab</sup>	20,12 ± 0,22 <sup>a</sup>	596,88 ± 56,68 <sup>abc</sup>	22,77 ± 1,44 <sup>b</sup>	1,88 ± 0,43 <sup>a</sup>
0,3 %HMTBA	648,98 ± 27,92 <sup>c</sup>	21,98 ± 0,97 <sup>c</sup>	669,66 ± 50,16 <sup>c</sup>	22,77 ± 1,44 <sup>b</sup>	2,07 ± 0,63 <sup>ab</sup>
0,3 %HMTBA-Ca	588,64 ± 38,07 <sup>ab</sup>	22,06 ± 1,64 <sup>c</sup>	617,54 ± 45,21 <sup>bc</sup>	22,98 ± 3,00 <sup>b</sup>	2,49 ± 0,59 <sup>b</sup>

DL, peso de los músculos del muslo.

DB, peso muscular de lomos.

PDL, relación de peso de los músculos del muslo (sin hueso o piel) con respecto al pollo eviscerado

PDB, relación entre el peso muscular neto (sin hueso o piel) con respecto al pollo eviscerado

PDAT, relación entre el peso de la grasa abdominal y la del pollo eviscerado.

\*Los valores se expresan como media ± desviación estándar. Cada grupo representa 21 pollos a la edad de 46 días.

a, b, cEn la misma columna, los valores con diferentes exponentes son significativamente diferentes (P <0,05).

Digestibilidad aparente

5 Como se muestra en la Tabla 7, los regímenes suplementados con equivalente de metionina dieron como resultado un aumento significativo en la digestibilidad aparente de la materia seca, la proteína cruda y la grasa cruda en pollos, y en el orden HMTBA-Ca>HMTBA>DLM. En contraste, la digestibilidad aparente de las cenizas fue significativamente menor que para los grupos de control. Las dietas que contienen HMTBA-Ca o HMTBA mejoraron la digestibilidad aparente en comparación con las dietas que contienen DLM, principalmente debido a la mayor actividad de las enzimas digestivas en el duodeno y el yeyuno.

**Tabla 7:** Digestibilidad aparente (%) de materia seca, proteína cruda, grasa cruda y ceniza, en pollos de 46 días suplementados con DLM, HMTBA o HMTBA-Ca\*.

Grupo	materia seca	proteína cruda	Materia grasa cruda	Cenizas
Control	68,39 ± 1,31 <sup>a</sup>	44,23 ± 2,95 <sup>a</sup>	81,93 ± 1,90 <sup>a</sup>	86,03 ± 3,98 <sup>d</sup>
0,3 %DLM	78,22 ± 1,70 <sup>c</sup>	63,70 ± 2,85 <sup>cd</sup>	86,15 ± 0,93	56,02 ± 1,01 <sup>b</sup>
0,3 %HMTBA	79,02 ± 1,61 <sup>cd</sup>	62,40 ± 2,89 <sup>cd</sup>	87,80 ± 1,39 <sup>bc</sup>	55,83 ± 0,16 <sup>b</sup>
0,3 %HMTBA-Ca	81,80 ± 0,32 <sup>d</sup>	66,44 ± 0,37 <sup>cd</sup>	90,28 ± 0,20 <sup>c</sup>	44,62 ± 0,89 <sup>a</sup>

\*Los valores se expresan como media ± desviación estándar para 10 pollos.

<sup>a, b, c</sup>En la misma columna, los valores con diferentes exponentes son significativamente diferentes (P <0,05).

10

**Conclusión**

15 El presente estudio muestra que las dietas que incluyen HMTBA-Ca o HMTBA conducen a un mejor crecimiento y composición de las carcasas en comparación con los regímenes que contienen DLM. La dieta suplementada con HMTBA-Ca (0,3 %) condujo al mayor peso en los músculos del muslo y los lomos, en comparación con los otros grupos. Además, la dieta suplementada con HMTBA-Ca dio lugar a una mayor digestibilidad aparente en comparación con el grupo suplementado con DLM. Los resultados muestran que la suplementación con HMTBA o HMTBA-Ca dio como resultado un aumento del peso corporal, peso muscular del muslo y de los lomos en ausencia de cualquier reducción en la ingesta de alimentos por inducción de la actividad de las enzimas digestivas y regulación de la absorción intestinal de nutrientes esenciales.

20



## REIVINDICACIONES

1. Partícula, en forma de una esfera homogénea o una fracción de esfera homogénea, que consiste esencialmente en un complejo, especialmente una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente,
- 5 siendo dicho ácido o anión correspondiente ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA) o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato,
- siendo dicho metal o catión metálico divalente, seleccionado de Ca o  $\text{Ca}^{2+}$ ,
- presentando dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula,
- 10 estando dicha partícula sustancialmente libre de ácido o anión no complejado y de metal o catión metálico no complejado,
- siendo la proporción de la masa de dicho ácido o anión no complejado y/o de dicho al menos un metal o catión no complejado con respecto a la masa total de dicha partícula inferior a 20 %, y variando en particular de 0 a 5 %, más particularmente de 0 a 1 %.
- 15 2. Partícula según la reivindicación 1, en la que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:
- $$(\text{Acid})_n\text{M} \quad (Ia)$$
- en la que
- M representa dicho metal,
- siendo n igual a 2 cuando dicho metal es divalente,
- 20 siendo dicho complejo en particular una sal, más particularmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ .
3. Composición pulverulenta de partículas, siendo dichas partículas como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2,
- variando el tamaño granulométrico de dichas partículas de 10 a 3000  $\mu\text{m}$ , en particular de 20 a 300  $\mu\text{m}$ , en media granulométrica  $[\text{Dv}(0.5)]$ , y/o
- 25 poseyendo dicha composición un índice de flujo que varía de 4 a 18 [índice Flodex], y/o
- siendo dicha composición tal que la mayoría de las partículas más finas de la composición están aglomeradas, pegadas o fusionadas con otras partículas de la composición, de modo que no queda más del 10 % de las partículas finas de la composición, inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .
- 30 4. Procedimiento de preparación de una composición pulverulenta de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que consiste esencialmente en un complejo, particularmente una sal, entre un ácido o anión correspondiente y al menos un metal o un catión metálico correspondiente, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de poner en contacto dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por atomización para obtener la formación de dicho complejo, en particular dicha sal, e iniciar su precipitación,
- 35 siendo dicho ácido o anión correspondiente ácido 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoico (HMTBA), o 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato,
- siendo dicho metal o catión metálico divalente, seleccionado de Ca o  $\text{Ca}^{2+}$ ,
- presentando dicha partícula una fracción amorfa cuya masa representa al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, más particularmente al menos el 90 %, de la masa total de dicha partícula.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende una etapa de pulverización durante la cual continúa la precipitación de dicho complejo, particularmente de dicha sal,
- llevándose a cabo las etapas de puesta en contacto y pulverización, especialmente utilizando el mismo dispositivo, en particular un dispositivo que comprende un elemento de pulverización giratorio, siendo seguida la puesta en contacto inmediatamente por la pulverización.
- 45 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, que comprende una etapa de secado por atomización de dicho complejo, en particular dicha sal, durante la cual la precipitación de dicho complejo, principalmente de dicha sal, continúa hasta la solidificación completa de la partícula.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende los siguientes pasos:

- puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por atomización para obtener la formación de dicho complejo, en particular de dicha sal, e iniciar su precipitación;

5 - pulverización de dicho complejo, en particular de dicha sal, durante la precipitación, durante la cual dicha precipitación continúa, para obtener un conjunto de partículas pulverizadas;

- secado por atomización de dicho conjunto de partículas pulverizadas, durante el cual dicha precipitación continúa hasta la completa solidificación de la partícula, para obtener una composición pulverulenta estable;

- recuperación de dicha composición pulverulenta;

10 comprendiendo dicho procedimiento principalmente los siguientes pasos:

- puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral de dicho metal o catión correspondiente en una torre de secado por atomización, usando un dispositivo que permita dicha puesta en contacto, para obtener la formación de dicho complejo, especialmente de dicha sal, e iniciar su precipitación;

15 - pulverización de dicho complejo, especialmente de dicha sal, durante la precipitación, durante la cual dicha precipitación continúa, con la ayuda de un dispositivo de pulverización, para obtener un conjunto de partículas pulverizadas, siendo dicha pulverización inmediatamente subsecuente a la puesta en contacto, siendo dicho dispositivo de pulverización idéntico al que permite la puesta en contacto, en particular un dispositivo que comprende un elemento de pulverización giratorio;

20 - secado por atomización de dicho conjunto de partículas pulverizadas, durante la cual dicha precipitación continúa hasta la completa solidificación de la partícula, para obtener una composición pulverulenta estable;

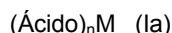
- recuperación de dicha composición pulverulenta.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que:

25 - dicha puesta en contacto se realiza por mezcla de un medio acuoso, en particular una solución acuosa, que contiene dicho ácido y un medio acuoso, en particular una solución o suspensión acuosa que contiene dicho metal o catión, y/o

- la puesta en contacto de dicho ácido con una fuente mineral del dicho metal o catión correspondiente se realiza de manera continua, llevándose a cabo en particular dicha puesta en contacto de manera continua en un dispositivo tal como mezcladores estáticos o dinámicos, en particular amasadores, extrusores, y mezcladores sin partes internas, tales como mezcladores ultrasónicos.

30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que dicho complejo tiene la siguiente fórmula:



en la que M representa dicho metal,

siendo dicho complejo en particular una sal, más particularmente una sal de fórmula  $(\text{HMTBA})_2\text{Ca}$ .

35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que dichas partículas consisten esencialmente en una sal entre un anión de un ácido y al menos un catión metálico, en particular:

- siendo dicho anión 2-hidroxi-4-metil-tio-butanoato y siendo dicho catión  $\text{Ca}^{2+}$ , siendo escogida la fuente de  $\text{Ca}^{2+}$  entre cal, leche de cal, cal apagada, hidrogenocarbonato de calcio y carbonato de calcio, o siendo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

40 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, que comprende una etapa de aglomeración adicional, o en el que dicha torre de secado por atomización es una torre de secado por atomización de efecto múltiple, comprendiendo igualmente dicha etapa de puesta en reacción de dicho ácido con dicha fuente mineral una aglomeración.

FIGURA 1

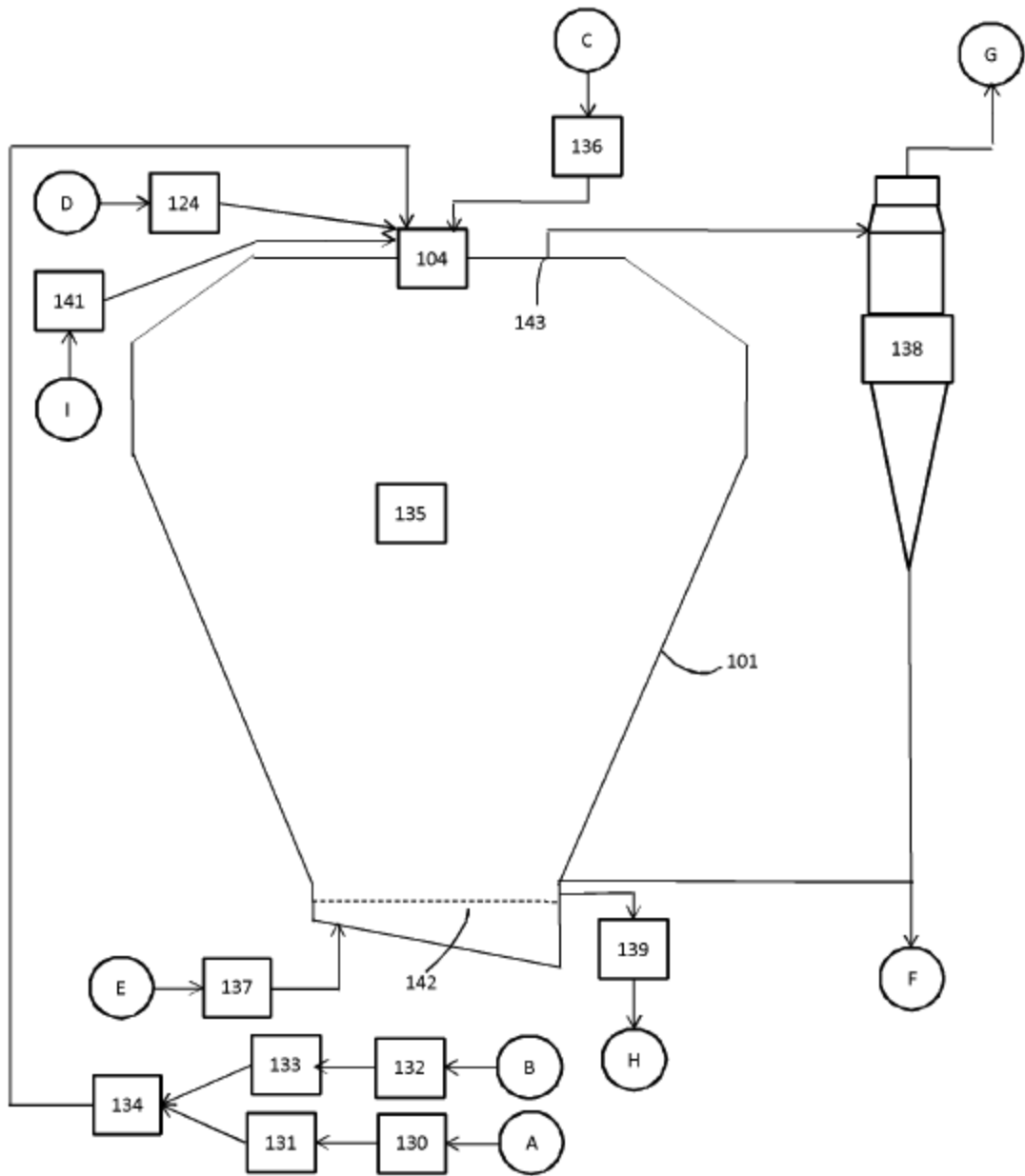


FIGURA 2

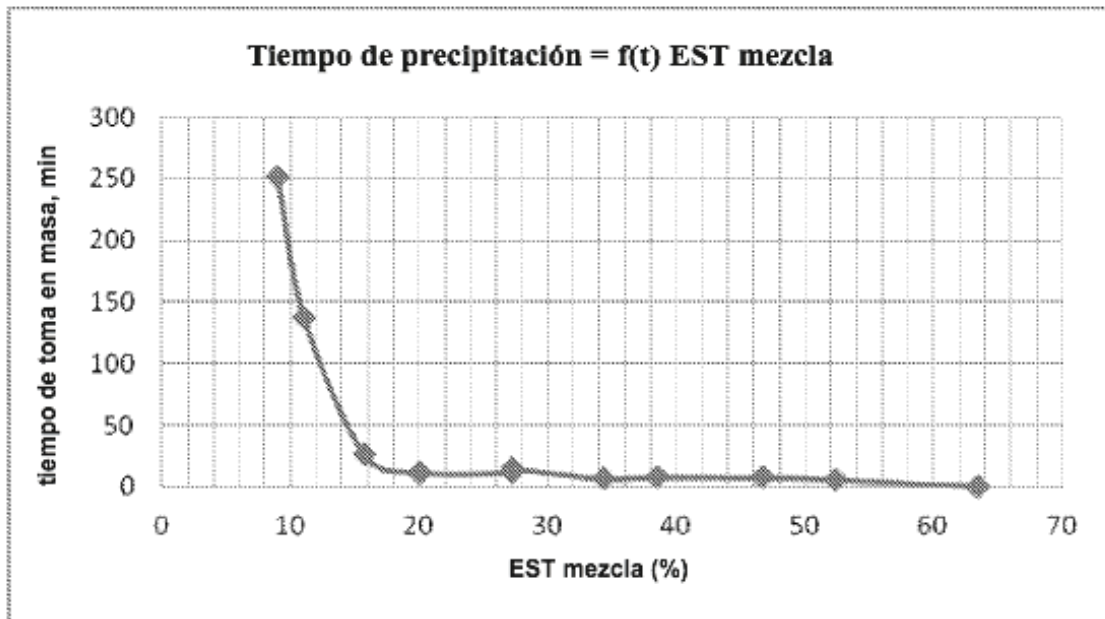


FIGURA 3

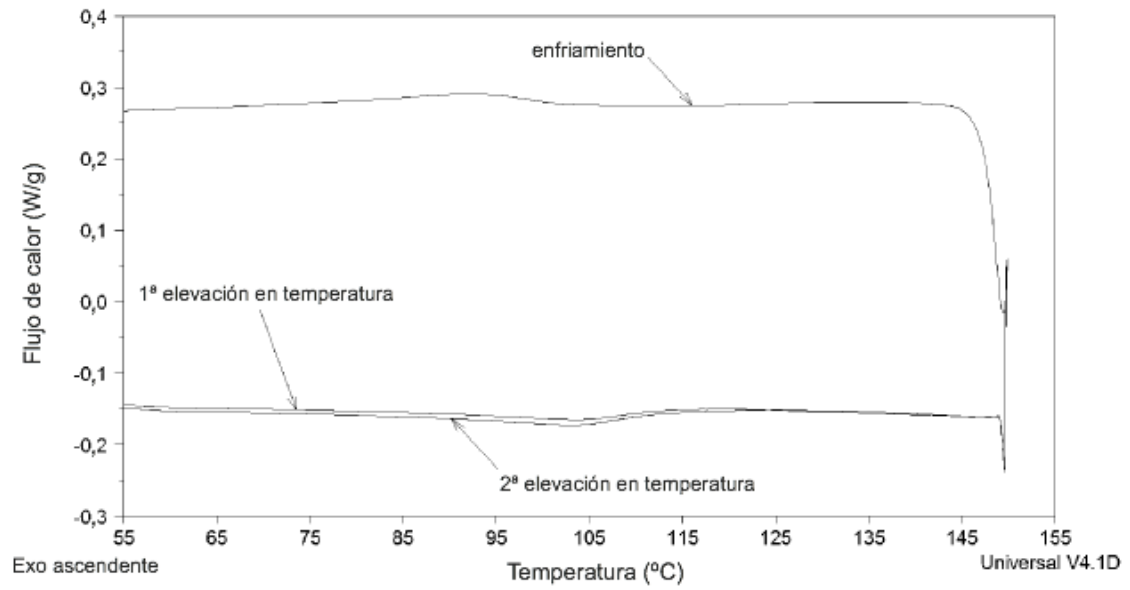


FIGURA 4

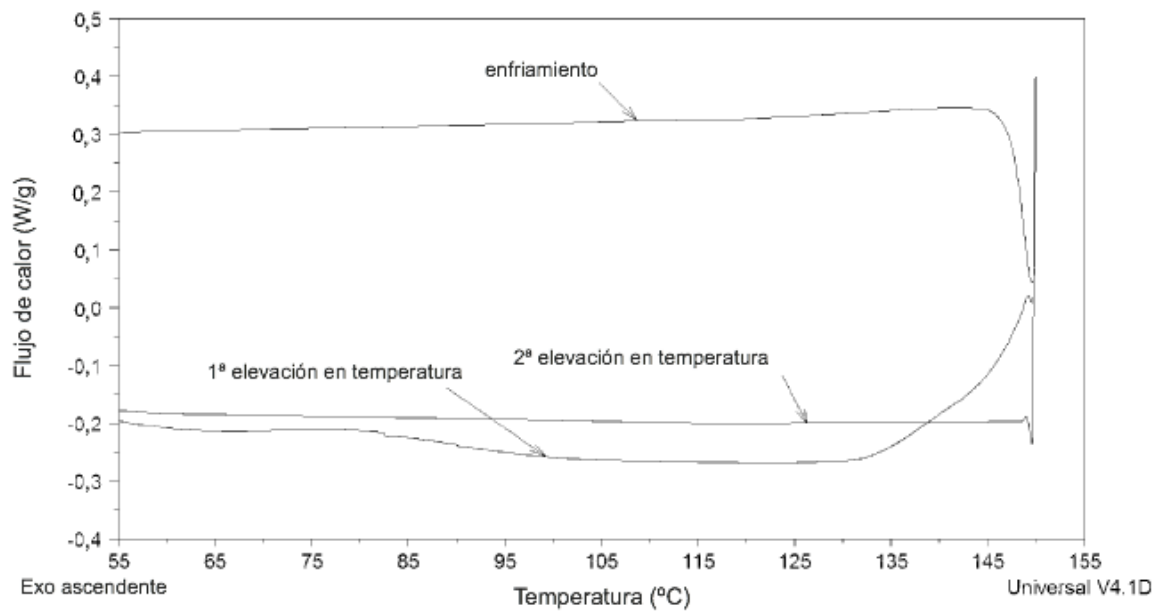


FIGURA 5a

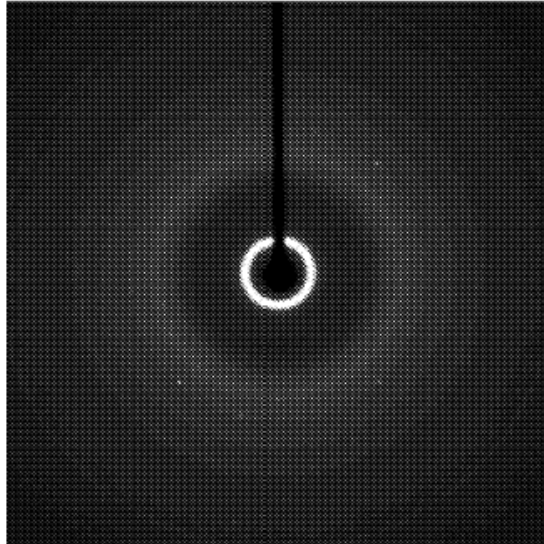


FIGURA 5b

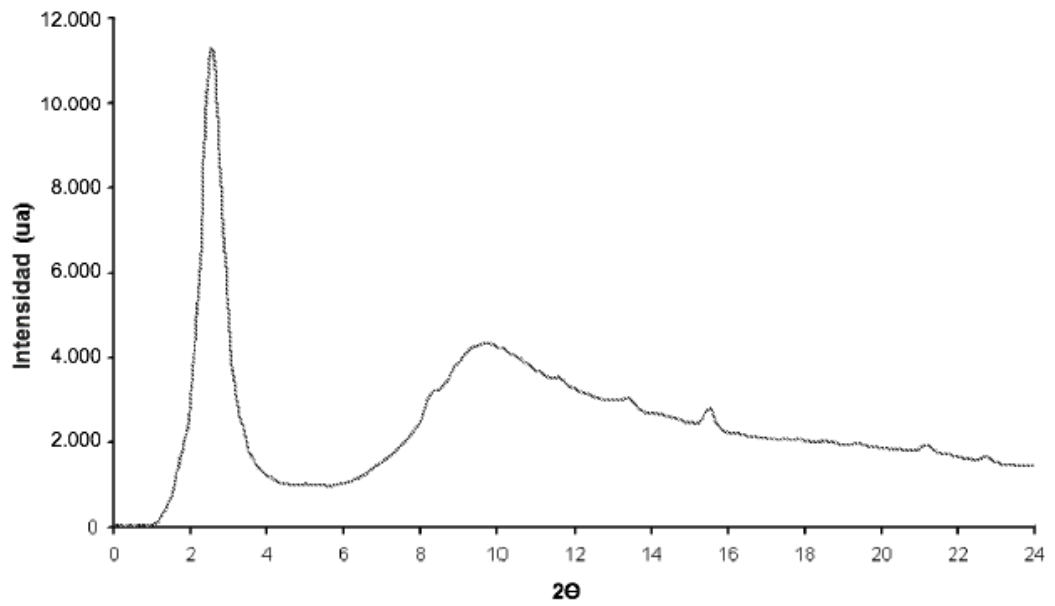


FIGURA 6a

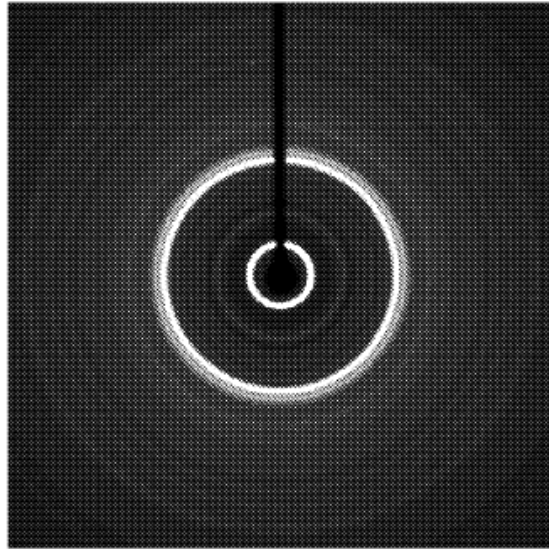


FIGURA 6b

