

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
 法國FR 1998/03/30 9803909 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

本發明有關一種組合物，其包含吸收於含特定二氧化矽之撐體上之液體，特別是用於動物餵食之液體補充。

本發明亦關於此二氧化矽作為液體之撐體之用途。

已知在固態撐體上，特別是在二氧化矽撐體上，調理液體，特別是動物餵食添加物。此調理之目的通常為將不易處理之液體轉化成為流體粉末，例如，其易於儲存在袋中，因而易於分散且易於與其他之分割固體組份混合物。

在以下之解釋中，使用名詞調理組合物以指稱如此得到之組合物，即，吸收於二氧化矽撐體上之液體。

此調理組合物易於處理，其暗示高度之流體性及極少之塵形成。其亦含相當高比例之活性物質(液體)且具有相當高之密度。這些不同之需求有時為對立的，而且經常無法以先行技藝之二氧化矽撐體滿足。

本發明之主要目的因此為提供一種新穎之調理組合物形式，其進一步有利地具有高度之流體性，產生極少或無塵，而且較佳為具有相當高之密度。

關於此點，申請人公司已發現，使用具有高特定形態，適當之情形為實質上球形顆粒，及相當高平均粒度之沉澱二氧化矽作為液體之撐體，例如，膽鹼之氯鹽，特別令人滿意。

在以下之解釋中，平均粒度依照標準NF X 11507 (1970年12月)藉由乾燥過濾及測定相當於50%累積殘渣之直徑而測量。

包裝充填密度(PFD)依照標準NF T 30-042測定。

五、發明說明(2)

DOP油吸收值依照標準NF T 30-022 (1953年3月)使用酸二辛酯測量。

特定之孔體積以汞孔隙對稱測量；各樣品如下而製備：各樣品在200°C之烤箱中預先乾燥2小時，然後在自烤箱移除5分鐘內置於試驗容器中及在真空下脫氣，例如，使用轉動閥泵；使用WASHBURN關係式以接觸角 θ 等於140°及表面張力 γ 等於484達因/公分(MICROMERITICS 9300)孔隙計)計算孔直徑。

BET表面積比依照敘述於"The Journal of the American Chemical Society"，第60卷，第309頁，1938年2月，而且對應標準NF T 45007 (1987年11月)之BRUNAUER-EMMET-TELLER法測定。

CTAB表面積比為依照標準NF T 45007 (1987年11月)(5.12)測定之外表面積。

調理組合物之流動時間 t_f ，其描述其流動性，藉由使50克之產物通過具有標準孔口之玻璃漏斗而測量：圓筒直徑：50毫米；圓筒高度：64毫米圓錐角度：53°；在圓錐基底之通道直徑：12毫米。依照此方法，其基底封閉之漏斗使用50克之產物充填；然後其基底開放並且記錄所有之該50克已流過後之通行時間，稱為產物之流動時間 t_f 。

依照本發明之組合物包含至少一種液體，其吸收於含沉澱二氧化矽之撐體上，該沉澱二氧化矽為實質上球形顆粒之形式，並且具有：

- 超過150微米之平均粒度，

五、發明說明 (3)

- 低於0.29之包裝充填密度(PFD) ,
- 至少88重量%之超過75微米篩網之大小 ,
- 超過2.0立方公分/克之由具有小於1微米直徑之孔組成之孔體積(V_{d1})。

用於依照本發明之調理組合物之沉澱二氧化矽因此為高特定形式，適當之情形為實質上球形顆粒。

該顆粒之平均大小超過150微米，而且有利地等於至少200微米；通常，其為最大320微米，較佳為最大300微米；其可為200至290微米，特別是210至285微米，例如，215至280微米。此大小特別是在260至280微米。

此沉澱二氧化矽之包裝充填密度(PFD)低於0.29。其較佳為相當高然後嚴格地在0.24至0.29，特別是0.25至0.28。

此二氧化矽具有至少88重量%之超過75微米篩網之大小。其表示至少88重量%之此二氧化矽顆粒被篩目為75微米之篩網保留。

此二氧化矽因此具有低重量比例之相當細顆粒。

較佳為，其超過75微米篩網之大小為至少90重量%，特別是至少92重量%，或甚至至少93重量%，而且其可小於94重量%。

例如，其為至少90重量%且小於96重量%，特別是小於94重量%。

用於依照本發明之調理組合物之沉澱二氧化矽因此產生極少之塵。

五、發明說明 (4)

該二氧化矽具有由具有超過2.0立方公分/克，特別是至少2.1立方公分/克，例如，至少2.2立方公分/克之小於1微米直徑之孔組成之孔體積(V_{d1})。

其習慣上具有至少270毫升/100克，較佳為至少275毫升/100克，特別是超過280毫升/100克之油吸收值(DOP)。因此，其可為275至320毫升/100克，例如，280至310毫升/100克，特別是280至295毫升/100克。

其BET表面積比通常為140至240立方公分/克，特別是140至200立方公分/克。例如，其為150至190立方公分/克。其可特別是在160至170立方公分/克。

其CTAB表面積比可為140至230立方公分/克，特別是140至190立方公分/克。例如，其為150至180立方公分/克，特別是150至165立方公分/克。

其通常具有低水份含量；其水份含量(在105°C乾燥2小時之損失)較佳為少於6重量%，例如，少於5重量%。

有利地，用於依照本發明之組合物之二氧化矽由噴嘴霧化器乾燥藉沉澱得到之二氧化矽懸浮液之使用而生成。較佳為，被乾燥之該二氧化矽懸浮液具有18.0至20.5重量%，特別是18.5至20.0重量%，特別是19.0至20.0重量%之固體含量。

此二氧化矽依照包含矽酸鹽與酸化劑之反應之型式之方法製備，藉其得到沉澱二氧化矽之懸浮液，然後此懸浮液分離及使用噴嘴霧化器乾燥，沉澱以以下方式進行：

1) 形成起初之原料溶液，其含至少一些用於反應之矽酸

五、發明說明(5)

鹽總量，通常及至少一種電解質，該起始原料溶液中之矽酸鹽濃度(以 SiO_2 表示)小於100克/公升，特別是90克/公升，而且該起始原料溶液中之電解質濃度(例如，硫酸鈉)小於17克/公升，例如，小於14克/公升，

2) 酸化劑加入該原料溶液直到反應介質得到至少約7，通常為約7至8之pH值，

3) 酸化劑加入反應介質，在適當之處同時與剩餘量之矽酸鹽一起，被乾燥之懸浮液具有18.0至20.5重量%，特別是18.5至20.0重量%之固體含量。

應注意，通常討論之方法為藉沉澱合成二氧化矽之方法，即，酸化劑在指定條件下反應矽酸鹽。

酸化劑及矽酸鹽之選擇以本質已知之方式完成。

可回想起通常使用之酸化劑為強無機酸，如硫酸，硝酸或氫氟酸，或有機酸，如乙酸，甲酸或碳酸。

酸化劑可稀釋或濃縮；其當量濃度可為0.4至8 N，例如，0.6至1.5 N。

特別地，在酸化劑為硫酸之情形，其濃度為40至180克/公升，例如，60至130克/公升。

此外，可使用任何常見之矽酸鹽形式作為矽酸鹽，如偏矽酸鹽，二矽酸鹽，有利地及鹼金屬矽酸鹽，特別是矽酸鈉或鉀。

矽酸鹽可具有以二氧化矽表示為40至330克/公升，特別是60至300克/公升，例如，60至250克/公升之濃度。

通常，使用硫酸作為酸化劑且使用矽酸鈉作為矽酸鹽。

五、發明說明 (6)

在使用矽酸鈉之情形，其通常具有2至4，例如，3.0至3.7之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比例。

起初原料溶液通常包含電解質。在此應了解，名詞電解質意圖為其正常意義，即，其表示任何離子性或分子物質，其在溶液中時，分解或解離以形成離子或帶電粒子。可提及之電解質之實例包括鹽，其包括鹼與鹼土金屬之鹽，特別是起始矽酸鹽與酸化劑之金屬之鹽，例如，在反應矽酸鈉與氫氯酸之情形為氯化鈉，或較佳為在反應矽酸鈉與硫酸之情形為硫酸鈉。

在起始原料溶液僅包含一些用於反應之矽酸鹽總量之(較佳)情形，在步驟(3)進行酸化劑與殘餘量之矽酸鹽之同時加成。

此同時加成較佳為以pH持續地等於(在 ± 0.2 之內)在步驟(2)結束時達到之值之方式進行。

通常，在以後之步驟中，額外量之酸化劑加入反應介質，較佳為直到反應介質得到之pH具有3至6.5，特別是4至6.5之值。

在此額外量之酸化劑加成後，然後使反應介質成熟為有利的，對於此成熟，其可持續，例如，2至60分鐘，特別是3至20分鐘。

在含用於反應之矽酸鹽總量之起始原料溶液之情形，酸化劑較佳為在步驟(3)加入，直到得到3至6.5，特別是4至6.5之值之反應介質。

在步驟(3)之後，然後使反應介質成熟為有利的，對於此

五、發明說明 (7)

成熟，其可持續，例如，2至60分鐘，特別是3至20分鐘。

反應介質之溫度通常為70至98℃。

依照此方法之變化，反應在固定溫度進行，其較佳為80至95℃。

依照此方法之另一種(較佳)變化，反應結束時之溫度高於反應開始之溫度：因此，反應開始時之溫度較佳為維持在70至95℃，然後溫度增加，較佳為80至98℃之值，維持在此值直到反應結束。

在恰已敘述之步驟結束時，得到二氧化矽膠，其然後分離(液/固分離)。

通常，該分離包含使用裝有緊壓裝置之濾器過濾及清洗。

此濾器可為裝有實行緊壓之輥之帶式濾器。

或者，此濾器較佳為過濾壓機，而且分離通常包含過濾，清洗然後藉該濾器之助緊壓。

以此方式回收之沉澱二氧化矽(濾塊)之懸浮液然後使用噴嘴霧化器噴灑乾燥。

恰在乾燥之前，此懸浮液具有18.0至20.5重量%，特別是18.5至20.0重量%，例如，19.0至20.0重量%之固體含量為非常有利的。

應注意，濾塊並非始終為適合用於霧化之形式，特別是因為其具有高黏度。以本質已知之方式，塊然後接受壓碎操作。此操作可藉由使塊通過膠狀或球型研磨機而進行。壓碎通常在鋁化合物之存在下進行，特別是鋁酸鈉。壓碎操作使其特別地可降低繼而被乾燥之懸浮液之黏度。

五、發明說明 (8)

申請人公司已發現，如以上定義之沉澱二氧化矽，其因此具有高特定形態，適當之情形為實質上球形及稠密顆粒，及相當大之平均粒度，具有高度之流體性而且產生極少之塵，並且特別適合液體之調理。

特別地，可提及之液體之實例包括有機液體，如有機酸，界面活性劑，例如，用於清潔劑者，如磺酸鹽之離子型式或如醇之非離子型式，用於橡膠之有機添加物，及除害劑。防腐劑(特別是磷酸，丙酸)，香料及著色劑可作為此液體。

申請人公司已觀察到，上述之沉澱二氧化矽特別適合液體形式營養補充之調理，特別是用於動物餵食。

含於依照本發明之調理組合物之液體因此較佳為用於動物餵食之液體補充。可特別提及維生素，如維生素E，膽鹼，而且較佳為其氯鹽。

將液體吸收於以該沉澱二氧化矽為主之撐體上之操作可以習知方式進行，特別是藉由在混合器中將液體噴灑在二氧化矽上。

雖然吸收之液體量通常視意圖之應用而定，依照本發明之組合物習慣上具有至少60重量%，特別是60至75重量%，特別是60至70重量%(相對於組合物之總重量)之液體含量，特別是在膽鹼之氯鹽之情形；例如，其可為63至68重量%，特別是64至67重量%。

可使用較低之液體含量，特別是在維生素E之情形。

由於具有上述特徵之沉澱二氧化矽之存在，特別是在膽鹼

五、發明說明(9)

之氯鹽之情形，及特別是對於63至68重量%，較佳為64至67重量%之膽鹼之氯鹽之含量，依照本發明之調理組合物有利地產生極少或無塵且具有非常高度之流動性，這些性質通常組合高密度。

依照本發明之調理組合物較佳為具有小於11秒，特別是最多10秒，特別是小於7秒之流動時間 t_f (對50克之產物及12毫米之通道直徑測量)，特別是在膽鹼之氯鹽之情形，其證明其非常高度之流動性。

此外，依照本發明之調理組合物習慣上具有至少0.68，例如，至少0.70，特別是至少0.72之包裝充填密度(PED)，特別是在膽鹼之氯鹽之情形。

最後，通常該沉澱二氧化矽提供至少95重量%，特別是至少96重量%之超過75微米篩網之大小之組合物，特別是在膽鹼之氯鹽之情形。此比例較佳為至少97重量%，例如，至少98重量%，特別是在膽鹼之氯鹽之情形。此組合物因此習慣上具有非常低重量比例之細顆粒。因此其產生極少或無塵。

本發明亦關於上述之沉澱二氧化矽作為液體之撐體之用途，例如，如上述液體之一。

以下之實例描述本發明，但非限制其範圍。

實例

1) 將以下之成份：

-345公升之水

-7.5公斤之 Na_2SO_4

五、發明說明 (10)

-588 公升之水性矽酸鈉，其具有低於 3.5 之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比例及等於 1.133 之 20°C 密度引入裝有推進器攪拌器系統及外套加熱系統之不銹鋼反應器中。

以 SiO_2 表示之起始原料溶液中之矽酸鹽濃度因此為 85 克/公升。混合物然後加熱至 79°C 之溫度，同時持續攪拌之。387 公升之稀硫酸，其具有等於 1.050 之 20°C 密度，然後引入其中直到在反應介質得到等於 8.0 之 pH (在介質之溫度測量之值)。反應溫度為前 25 分鐘為 79°C ；其然後在 15 分鐘由 79°C 增至 86°C ，然後維持在 86°C 直到反應結束。

82 公升之上述型式之水性矽酸鈉，及 134 公升之硫酸，其亦為上述之型式，然後共同地引入反應介質中 (即，在反應介質之 pH 已達到 8.0 之值時)，此酸與矽酸鹽之同時引入以反應介質之 pH 在全部引入期間持續地等於 8.0 ± 0.1 之方式進行。在引入所有之矽酸鹽之後，稀酸之引入持續 9 分鐘以使反應介質之 pH 達到等於 5.2 之值。在此酸引入之後，得到之反應膠之攪拌持續 5 分鐘。

總反應時間為 118 分鐘。

如此得到沉澱二氧化矽膠或懸浮液，其然後在 4.5 巴之壓力及得到燃燒損失等於 80.5% (因此為 19.5 重量%之固體含量) 之濾塊所需之時間，使用具有垂直板之濾器壓機過濾及清洗 (該板裝有可變形薄膜以使濾塊被引入之加壓空氣壓縮)。

得到之塊然後以機械及化學作用流體化 (對應 3000 ppm

五、發明說明 (11)

之Al/SiO₂重量比例之定量鋁酸鈉之加成)；在此操作時，加入水以得到具有等於81.5%之燃燒損失(因此為18.5重量%之固體含量)之膠。在此壓碎操作之後，pH等於6.4之生成膠使用噴嘴霧化器乾燥。

得到之沉澱二氧化矽P1為實質上球形顆粒之形式，並且具有以下之額外特徵：

- 平均粒度 260微米
- PFD 0.28
- 超過75微米篩網之大小 93.0%
- DOP油吸收值 290毫升/100克
- 由d<1微米之孔組成之孔體積(V_{d1}) 2.1立方公分/克

2) 膽鹼之氣鹽置於以1)中製備之二氧化矽P1形成之撐體上。

膽鹼之氣鹽在以20 rpm轉動之7公升V型混合器中置於撐體上，其內軸以1900 rpm轉動，裝有經其噴灑膽鹼之氣鹽且其上固定放射器輪葉之板。

所有之二氧化矽P1引入混合器中，然後將膽鹼之氣鹽噴灑(在70°C之度及以100毫升/分鐘之速率)在此二氧化矽上。混合進行15分鐘，然後均化進行又2分鐘。

然後得到之調理組合物含34重量%之沉澱二氧化矽P1及66重量%之膽鹼之氣鹽，並且具有以下之額外特徵：

- 流動時間t_f 6.5秒
- PFD 0.70
- 超過75微米篩網之大小 >95.0%

五、發明說明 (12)

此實質上球形顆粒形式，以沉澱二氧化矽撐體為主之調理組合物因此具有非常高度之流動性(其特別以短流動時間 t_f 描述)且不產生塵(其特別以高過75微米篩網之大小描述)，同時具有相當高之密度。

四、中文發明摘要(發明之名稱：包含吸收於沈澱二氧化矽為主之撐體上的液體之組合物)

本發明係關於一種調理組合物，其包含至少一種吸收於含沉澱二氧化矽之撐體上之液體，此二氧化矽為實質上球形顆粒之形式，並且具有：

- 超過150微米之平均粒度，
- 低於0.29之包裝充填密度(PFD)，
- 至少88重量%之超過75微米篩網之大小，
- 超過2.0立方公分/克之由具有小於1微米直徑之孔組成之孔體積(V_{dl})。

本發明亦關於此型二氧化矽作為液體之撐體之用途。

英文發明摘要(發明之名稱：COMPOSITION COMPRISING A LIQUID ABSORBED ON A SUPPORT BASED ON PRECIPITATED SILICA)

The invention relates to a conditioned composition comprising at least one liquid absorbed on a support containing a precipitated silica, this silica being in the form of substantially spherical beads and having:

- an average bead size in excess of 150 μm ,
- a packed filling density (PED) LOWER THAN 0.29,
- a 75 μm screen oversize of at least 88% by weight,
- a pore volume (V_{dl}), made up of pores having a diameter smaller than 1 μm , in excess of 2.0 cm^3/g .

It also relates to the use of a silica of this type as a support for liquid.

六、申請專利範圍

1. 一種調理組合物，其包含至少一種吸收於含沉澱二氧化矽之撐體上之液體，其特徵為，該二氧化矽為實質上球形顆粒之形式，並且具有：

- 超過150微米且至高320微米之平均粒度，
- 0.24至0.29之包裝充填密度(PFD)，
- 至少88重量%之超過75微米篩網之大小，
- 超過2.0立方公分/克之由具有小於1微米直徑之孔組成之孔體積(V_{d1})；

其中，該液體為防腐劑，香料，著色劑或用於動物餵食之液體補充。

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為，該二氧化矽具有200至290微米之平均粒度。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該二氧化矽具有至少90重量%之超過75微米篩網之大小。

4. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該二氧化矽具有至少270毫升/100克之DOP油吸收值。

5. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其特徵為，該二氧化矽具有275至320毫升/100克之DOP油吸收值。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該二氧化矽具有至少2.1立方公分/克之由具有小於1微米直徑之孔組成之孔體積(V_{d1})。

7. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該二氧化矽由噴嘴霧化器乾燥藉沉澱得到之二氧化矽懸浮液之使用而生成。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其特徵為，在乾燥前，該二氧化矽懸浮液具有18.0至20.5重量%之固體含量。

9. 根據申請專利範圍第8項之組合物，其特徵為，在乾燥前，該二氧化矽懸浮液具有18.5至20.0重量%之固體含量。

10. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該組合物具有至少60重量%之液體含量。

11. 根據申請專利範圍第10項之組合物，其特徵為，該組合物具有60至75重量%之液體含量。

12. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該液體為膽鹼之氣鹽。

13. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為，該組合物對50克及對12毫米之通道直徑，具有小於11秒之流動時間 t_f 。

14. 根據申請專利範圍第13項之組合物，其特徵為，該流動時間 t_f 小於7秒。

公告本

修正
91.11.2
補充

申請日期	88.6.21
案號	088105017
類別	A1K ^a /14, C01B 33/93

A4
C4

中文說明書修正本(91年11月)

561054

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	包含吸收於沈澱二氧化矽為主之撐體上的液體之組合物
	英文	COMPOSITION COMPRISING A LIQUID ABSORBED ON A SUPPORT BASED ON PRECIPITATED SILICA
二、發明人	姓名	琴-法蘭克斯維特 JEAN-FRANCOIS VIOT
	國籍	法國 FR
	住、居所	法國伊利琴市般派斯堪帝摩爾查特莫路4號
三、申請人	姓名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司 RHODIA CHIMIE
	國籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代表 姓名	丹尼爾狄洛 DANIEL DELOS

經濟部委員會公告，本說明書係由本局填註，其內容與原發明專利說明書無異。

裝訂線