

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491582** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.09.18

(22) Дата подачи заявки
2022.12.19

(51) Int. Cl. *A23K 20/10* (2016.01)
A23K 20/105 (2016.01)
A23K 20/158 (2016.01)
A23K 10/00 (2016.01)

(54) **КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЛЕСЕНЬЮ КОРМОВ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ**

(31) **63/290,754**

(32) **2021.12.17**

(33) **US**

(86) **PCT/US2022/053430**

(87) **WO 2023/114558 2023.06.22**

(88) **2023.08.03**

(71) Заявитель:
КЕМИН ИНДАСТРИЗ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:

**Ваутерс Хильде (BE), Салакланг
Джатупорн (US), Сомерс Ингрид, Ван
Де Кран Сэнди, Нейенс Филип (BE),
Тнг Агнес Хвее Хонг (SG)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композициям, которые могут быть использованы в качестве эффективных средств для профилактики и защиты кормовых ингредиентов, особенно от роста плесени, и к способам их получения. Другой аспект относится к композициям, содержащим синергетические комбинации эфиров пропионовой кислоты, свободную пропионовую кислоту и соли пропионовой кислоты, которые способны обеспечивать защиту от разрастания плесени. Другой аспект настоящего изобретения относится к разработке удобного в использовании, не вызывающего коррозии способа борьбы с ростом плесени в кормах для животных.

202491582
A1

202491582
A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581379EA/019

КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЛЕСЕНЬЮ КОРМОВ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка претендует на преимущество приоритета в отношении предварительной заявки на патент США № 63/290754, поданной 17 декабря 2021 г. под названием «Compositions Containing Organic Acids and Their Esters to Prevent Mold Contamination in Animal Feed» (Композиции, содержащие органические кислоты и их сложные эфиры, для предотвращения загрязнения плесенью кормов для животных), полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Уровень техники

Рост плесени во время хранения зерна является основной причиной его порчи. Следовательно, предотвращение роста плесени при хранении имеет важное значение для сохранения качества зерна и его питательной ценности. Успешная профилактика роста плесени помогает не только сохранить питательные вещества, но и уменьшить образование вредных микотоксинов.

Летучие жирные кислоты (ЛЖК (VFA)), такие как пропионовая и молочная кислоты, как известно, эффективны в качестве ингибиторов плесени при производстве продуктов питания для человека и кормов для животных. Продукты Mucos CURB® (Kemin Industries, Inc.) предназначены для защиты зерна, кормовых ингредиентов и кормов от загрязнения плесенью при хранении. Пропионовая кислота является одним из ключевых активных ингредиентов. Однако недостатки пропионовой кислоты хорошо известны. Пропионовая кислота вызывает коррозию металлических емкостей и необходимо соблюдать осторожность при обращении с ней, чтобы свести это воздействие до минимума. (См. Rutenberg, R., Bernstein, S., Fallik, E., Paster, N., Poverenov E., «The improvement of propionic acid safety and use during the preservation of stored grains», Crop Protection, 110, 191-197 (2018)).

Продукты Mucos CURB включают смеси органических кислот и поверхностно-активных веществ. Через какое-то время было доказано, что Mucos CURB является высокоэффективным средством для борьбы с плесенью. Несмотря на такую высокую эффективность и популярность на рынке, физические и химические свойства пропионовой кислоты могут оказаться проблемными в зависимости от области применения, включая, например, высокую скорость испарения ингредиентов во время хранения, образование едких паров из-за их испарения, потерю активных ингредиентов при загрузке на поддоны и резкий запах. Эти препятствия испытывает вся отрасль.

Сегодня отраслевые эксперты работают над преодолением этих препятствий, исследуя различные добавки, кислотные буферы или модифицированные лигносульфоновые кислоты или глицериды, ориентируясь исключительно на

глицерилпропионат. Несмотря на значительные инвестиции и предпринимаемые в отрасли усилия, направленные на улучшение некоторых из менее желательных характеристик Мусо CURB®, а также на повышение его общей эффективности, усилия были сосредоточены на включении добавок, например, эфирных масел и поверхностно-активных веществ, таких как монопропиленгликоль (МПП (MPG)), с целью снижения коррозионной активности конечного продукта. Действительно, многие специалисты отрасли работали над поиском и разработкой жидкого продукта, который обладает меньшей коррозионной активностью, чем Мусо CURB, но при этом сохраняет свою высокую эффективность в борьбе с плесенью.

Однако результаты этих усилий не впечатляют. В большинстве исследований сообщается лишь о незначительных улучшениях в результате изменения состава рецептуры, которое заключается в добавлении МПП, эфирных масел, альдегида (коричного альдегида) и других кислот (например, ундециленовой кислоты) или органических солей. (См. Carrie Higgins, Friedhelm Brinkhaus, «Efficacy of several organic acids against molds», *J. Applied Poultry Science*, 480-487 (1999); Maide Raeker, «Preservation of high moisture corn by propionate treatment», Thesis Iowa State University (1990); Qu Su et al., «Cinnamaldehyde, a Promising Natural Preservative Against *Aspergillus flavus*», 2895 (2019); Hai Meng Tan, Jesuadimai Ignatius Xavier Antony, Goh Swee Keng, «Mold inhibitor having reduced corrosiveness», WO 2004/077923A2 (2004)).

Таким образом, остается потребность в превосходном ингибиторе плесени для кормов для животных, при этом идеальный продукт должен иметь более низкую скорость испарения, чем пропионовая кислота, менее резкий кислый запах, чем у пропионовой кислоты, а также более низкую степень коррозионной активности.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения активных формул на основе сложных эфиров карбоновых кислот (C_1 - C_{20}) с помощью которого из монопропиленгликоля получают соединения с избытком короткоцепочечных C_1 - C_5 -жирных кислот в композициях. Другой аспект настоящего изобретения относится к композициям, которые могут быть использованы в качестве эффективных средств для профилактики и защиты кормовых ингредиентов, в частности, от роста плесени. Другой аспект относится к композициям, содержащим синергетические комбинации эфиров пропионовой кислоты, свободной пропионовой кислоты и солей пропионовой кислоты, которые обеспечивают сбалансированное решение по защите от распространения плесени. Другой аспект изобретения относится к созданию удобного в использовании, не вызывающего коррозии подхода к контролю роста плесени, при этом способ также способен обеспечивать долговременную защиту кормов для животных от роста плесени. Другой аспект настоящего изобретения относится к способу придания корму для животных желаемых свойств, включая, например, удержание влаги в сухих условиях и улучшенное распределение продукта в матрице с высокой способностью связывать кислоту.

Краткое описание чертежей

ФИГ. 1. Хроматограммы ВЭЖХ для валериановой кислоты (при 5,309 мин).

ФИГ. 2. Хроматограммы ВЭЖХ для реакционной смеси, содержащей валериановую кислоту (при 5,318 мин), моноэфиры валериановой кислоты (при 7,436 мин) и диэфиры валериановой кислоты (при 7,959 мин).

ФИГ. 3. Спектр ^{13}C ЯМР продукта этерификации, содержащего моно-, ди-эфир пропионовой кислоты и пропиленгликоля, в реакционной смеси после реакции этерификации между пропионовой кислотой и пропиленгликолем.

ФИГ. 4. Летучесть эфиров пропионовой кислоты по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 5. Коррозионная активность паров новых смесей эфиров пропионовой кислоты в сравнении с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 6. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность сложных эфиров по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 7. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность сложных эфиров по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 8. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность сложных эфиров по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 9. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность сложных эфиров по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 10. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность эфиров МПГ-пропионовая кислота в сравнении с другими эфирами.

ФИГ. 11. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 12. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 13. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 14. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 15. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 16. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 17. Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность новых прототипов по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 18. Исследование содержания CO_2 в образцах соевого шрота, показывающее эффективность эфиров МПГ-пропионовая кислота по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 19. Исследование содержания CO_2 в образцах соевого шрота, показывающее эффективность эфиров МПГ-пропионовая кислота по сравнению с пропионовой кислотой.

ФИГ. 20 Исследование содержания CO_2 в образцах ячменя, показывающее эффективность эфиров МПГ и валериановой кислоты по сравнению с жидким Мусо CURB ES.

ФИГ. 21. Фото пресса для производства кормовых гранул.

ФИГ. 22. Фото кормовых гранул.

ФИГ. 23. Влагодерживающая способность эфиров МПГ-пропионовая кислота в сравнении с пропионовой кислотой и МПГ. Кинетика.

ФИГ. 24. Обобщенные данные по экстраполированным потерям влаги через 10 часов после обработки корма водой (контроль), МПГ, пропионовой кислотой (ПК (РА)) и сложным эфиром пропионовой кислоты и пропиленгликоля (Эфир).

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к композициям, содержащим сложные эфиры карбоновой кислоты и монопропиленгликоля, которые могут быть использованы для предотвращения роста плесени. Эти новые рецептуры проявляют, по меньшей мере, такую же эффективность в борьбе с плесенью, как и коммерчески доступные продукты, такие как жидкий Мусо CURB ES, при этом они также демонстрируют значительное улучшение физико-химических характеристик, например, более низкую скорость испарения активных ингредиентов, меньшую коррозионную активность и улучшенный запах.

Другой аспект настоящего изобретения также относится к новым формулам, содержащим монопропиленгликоль, которые способны повышать эффективность производства кормов. Еще один аспект относится к возможности получения улучшенного влагодержания для корма или гранул при хранении в сухих условиях, например, в летние месяцы.

Другой аспект изобретения относится к использованию сложных эфиров карбоновых кислот, чтобы сдерживать связывающие кислоты сайты в корме или матрице кормового материала, например, в соевом шроте. Это придает дополнительную эффективность будущим продуктам по сравнению с базовым продуктом, содержащим пропионовую кислоту или ее соль, которая связывается со связывающими кислоту сайтами в кормовой матрице (ограничивая диффузию пропионовой кислоты). Особенно желательно потенциальное применение сложных эфиров, например, жирных кислот, этерифицированных пропиленгликолем. По меньшей мере, в одном варианте осуществления композиции по изобретению включают рецептуры, основанные на смеси жирной кислоты и сложных пропиленгликолевых эфиров пропионовой кислоты или производных. В другом варианте композиции по настоящему изобретению включают рецептуры на основе смеси жирной кислоты и сложных пропиленгликолевых эфиров валериановой кислоты или производных.

Другой аспект настоящего изобретения относится к разработке композиций, которые удивительно и неожиданно обладают эффективностью, при этом показывают низкую летучесть и низкую коррозионную активность по сравнению с другими

традиционно используемыми органическими кислотами. Эта эффективность особенно удивительна и выгодна благодаря общему улучшению физико-химических свойств.

Например, в соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления пропиленгликолевые пропионаты добавляют в качестве поверхностно-активного вещества в количестве, эффективном для понижения поверхностного натяжения. Однако добавление этого компонента удивительным образом и неожиданно способствует образованию в продукте молекул с более низким давлением паров, что составляет контраст с пропионовой кислотой в растворе.

Помимо этого, по меньшей мере, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения композиция включает пропиленгликолевый пропионат еще и в низком количестве, например, приблизительно 11% или ниже, в комбинации, по меньшей мере, с одной солью, отличной от натриевой соли, например, с пропионатом аммония, валератом аммония, и, по меньшей мере, одним поверхностно-активным веществом, например, сорбитан-моноолеатом, глицерилмоноолеатом, глицерил-ПЭГ-рицинолеатом EL48 (этоксифирированное касторовое масло).

В качестве неограничивающего примера, по меньшей мере, одна соль включает, но без ограничения, соль пропионат аммония и, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

Композиция, содержащая сложные эфиры, пропиленгликолевые пропионат и/или валерат, минимально в количестве 11% масс. в растворе, пропионат аммония (минимально 10% масс.), пропионовую кислоту или жирные кислоты (минимально 5%), поверхностно-активное вещество (минимально 1% масс.) и воду, приводит к стабильному продукту при pH выше 5 без агрегации или осаждения и без разложения эфиров. Такой способ составления рецептуры не является очевидным для эксперта в данной области техники с точки зрения стабильности, физических свойств (давление паров, разложение) и эффективности продукта.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция включает смеси пропиленгликолевого валерата и валериановой кислоты в количестве в интервале приблизительно от 0,02 или 3,5 кг/кг корма в случае корма с высоким содержанием влаги 19% или выше.

По меньшей мере, в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, композиция представляет собой жидкий или сухой продукт. В некоторых вариантах композиция представляет собой жидкий продукт, который может быть нанесен на корм для животных, например, жидкость может быть смешана с ингредиентами корма для животных или, с другой стороны, может быть введена путем распыления. В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом вязкость композиции близка к вязкости воды.

В альтернативном варианте композиция представляет собой сухой порошок, который может быть введен в корм для животных или кормовые ингредиенты.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция

ингибитора плесени содержит, по меньшей мере, один сложный эфир пропиленгликоля и пропионовой кислоты или производные. В альтернативном варианте композиция ингибитора плесени содержит, по меньшей мере, один сложный эфир пропиленгликоля и валериановой кислоты или производные.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления, по меньшей мере, один пропиленгликолевый сложный эфир представляет собой пропиленгликолевый моно- или ди-эфир. В некоторых вариантах, по меньшей мере, один пропиленгликолевый сложный эфир получен из монопропиленгликоля.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по настоящему изобретению также содержит смесь других органических кислот, поверхностно-активных веществ или вспомогательных поверхностно-активных веществ.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом композиция по настоящему изобретению также содержит, по меньшей мере, одну органическую кислоту. Например, в некоторых вариантах, по меньшей мере, одну органическую кислоту выбирают из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты, бензойной кислоты или их комбинаций.

В альтернативном варианте, по меньшей мере, одна органическая кислота включает кислоту, выбираемую из группы, состоящей из короткоцепочечных или среднецепочечных органических кислот. В некоторых вариантах, по меньшей мере, одна органическая кислота включает короткоцепочечные кислоты, которые обычно считаются коррозионными, что может сократить срок службы производственного оборудования. В некоторых вариантах, по меньшей мере, одна органическая кислота включает кислоты, которые имеют сильный или резкий запах или другие нежелательные физические особенности, легко определяемые специалистами в данной области техники.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по настоящему изобретению включает, по меньшей мере, одну жирную кислоту.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по изобретению также содержит соль карбоновой кислоты. В некоторых вариантах например, соль карбоновой кислоты представляет собой пропионат аммония.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по изобретению необязательно содержит один или несколько антиоксидантов. В некоторых вариантах композиция включает натуральный антиоксидант, который выделен из растения. В альтернативном варианте композиция включает синтетический антиоксидант, такой как ВНА, ВНТ или ТВНQ, или их комбинации.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по настоящему изобретению необязательно содержит, по меньшей мере, одну вкусоароматическую добавку или, по меньшей мере, один краситель.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция представляет собой кормовой ингредиент для животных или добавку к кормовому ингредиенту для животных, которая содержит, по меньшей мере, один

монопропиленгликолевый пропионат и/или дипропиленгликолевый пропионат в количестве в интервале приблизительно 1-90% масс., по меньшей мере, одну органическую кислоту в количестве в интервале приблизительно 1%-50% масс., по меньшей мере, одну соль карбоновой кислоты, такую как пропионат аммония, в количестве в интервале приблизительно 5-40% масс. и монопропиленгликоль в количестве в интервале приблизительно 1-10% масс.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция по настоящему изобретению также содержит кислотный буфер. В некоторых вариантах, например, кислотным буфером является пропионат аммония.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композицию добавляют к корму в дозировках, которые лежат в интервалах приблизительно от 0,1 до 10,0 кг на тонну корма, например, приблизительно от 1,0 до 5,0 кг на тонну корма. В некоторых вариантах композицию вводят в корм в количестве приблизительно от 2,5 до 4,0 кг на тонну или, с другой стороны, в количестве приблизительно от 2,7 до 5,0 кг на тонну или приблизительно от 2,7 до 3,5 кг на тонну.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом норма введения составляет, по меньшей мере, 0,04 моль/кг. Например, в соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом норма введения попадает в интервал приблизительно от 0,04 до 0,1 моль/кг, например, приблизительно от 0,06 до 0,08 моль/кг.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композиция имеет рН приблизительно между 4 и 7. В некоторых вариантах значение рН доводят до желаемого интервала, например, приблизительно от 5 до 7, или в других случаях приблизительно от 5 до 6 или приблизительно от 6 до 7.

В соответствии, по меньшей мере, с одним вариантом осуществления композицию добавляют в корм для животных с содержанием влаги до 22%, а в альтернативных вариантах корм для животных или пищевой продукт имеет содержание влаги в интервале приблизительно 12-15%.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу уменьшения загрязнения плесенью корма или пищевого продукта, включающему стадию добавления в корм или кормовые ингредиенты композиции, которая содержит, по меньшей мере, один пропиленгликолевый сложный эфир или производные в количестве, эффективном для ингибирования или задержки роста плесени, причем композиция является менее коррозионной в отношении нержавеющей стали, чем одна пропионовая кислота, и композиция имеет более низкое давление паров, чем пропионовая кислота, при одних и тех же физических условиях.

В некоторых вариантах осуществления композиция включает, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир, представляющий собой сложный пропиленгликолевый моно- или ди-эфир. В некоторых вариантах композиция также содержит одну или несколько органических кислот, выбираемых из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты и бензойной кислоты. В некоторых

вариантах композиция также содержит, по меньшей мере, одну жирную кислоту. В некоторых вариантах композиция также содержит, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу продления срока годности корма для животных или кормовых ингредиентов путем предотвращения загрязнения плесенью, который включает введение в указанный корм для животных или кормовые ингредиенты, по отдельности или в комбинации:

по меньшей мере, одного монопропиленгликолевого пропионата и/или дипропиленгликолевого пропионата в количестве в интервале приблизительно от 1% до 90% масс.;

по меньшей мере, одной органической кислоты в количестве в интервале приблизительно 1%-50% масс.;

по меньшей мере, одной соли карбоновой кислоты в количестве в интервале приблизительно от 5-40% масс.; и

монопропиленгликоля в количестве в интервале приблизительно 1-10% масс.

В некоторых вариантах осуществления ингредиенты смешивают в корме по отдельности или в комбинации.

В некоторых вариантах композиции по настоящему изобретению вводят в корм или кормовые компоненты при норме, по меньшей мере, 1% масс. В некоторых вариантах композицию наносят на корм для животных или кормовые ингредиенты путем распыления композиции.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что в композицию могут быть внесены незначительные изменения или проведены замены, которые по-прежнему будут соответствовать объему и сути настоящего изобретения.

Примеры

В лабораторных условиях готовят несколько сложных эфиров на основе жидких смесей путем катализируемой кислотой этерификации жирных кислот (C_1 - C_{20}), таких как пропионовая, молочная, рицинолевая кислота или летучие жирные кислоты (ЛЖК) из природных источников, таких как касторовое масло и др., которые вводят в реакцию с монопропиленгликолем (МППГ). Цель исследования также состоит в получении соединений для использования в качестве поверхностно-активных веществ путем взаимодействия гидроксильных фрагментов МППГ с длинноцепочечными жирными кислотами и/или ароматическими добавками для смягчения резкого запаха жидкостей.

Пример 1. *Синтез эфиров пропионовой кислоты путем этерификации пропионовой кислоты монопропиленгликолем с получением смеси моно-, ди-пропиленгликолевых пропионатов*

Условия реакции получения эфиров карбоновой кислоты, например, эфиров пропионовой кислоты, оптимизируют с точки зрения используемого реагента (МППГ), меняя его количество от 0,2 до 1,1 эквивалента (относительно жирной кислоты), типа и количества катализаторов, температуры и времени реакции, чтобы получать эфиры.

Результаты лабораторного скрининга показывают конверсию пропионовой кислоты в ее сложные эфиры 20-70% (чистота по ВЭЖХ) в зависимости от параметров реакции и используемого катализатора (таблица 1).

Таблица 1. Примеры условий реакции для синтеза эфиров пропионовой кислоты и производных

Пункт	Параметр реакции	Т-ра р-ции/ Время р-ции (°С)/6 час	Катализатор, % масс.	Эфир, моно-, ди-эфир (чистота (%)) в реак. смеси по % площади ВЭЖХ)
1	0,5 экв. МПГ (0,675 моль, 51,4 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)	70°С	н.д.	8% эфира пропионовой кислоты
2	0,5 экв. МПГ (51,4 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)	60°С	0,5%; 0,75%; 1,0% масс. H ₂ SO ₄	~42% эфира (0,5% масс. H ₂ SO ₄) ~47% эфира (0,75% H ₂ SO ₄) ~52% эфира (1% масс. H ₂ SO ₄)
3	0,5 экв. МПГ (51,4 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)	70°С	0,5%; 0,7% масс. H ₂ SO ₄ 2,5% масс. тверд. катализатора (с возможностью рецикла)	~54% эфира (0,5% масс. H ₂ SO ₄) ~65% эфира (0,75% H ₂ SO ₄) ~50% эфира (2,5% масс., твердого катализатора)
4	0,5 экв. МПГ (51,4 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)	70°С	2,5% масс. H ₃ PO ₄	38% эфира (1% масс. H ₂ SO ₄)
5	0,5 экв. МПГ (51,4 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)	70°С	1,0% масс. HCl (36% масс.)	~58% эфира (0,75% H ₂ SO ₄)
6	Стадия 1): Пропионовая к-та (1,35 моль) реагирует с рицинолевой к-той, содержащей гидроксигруппу (0,2 моль); Стадия 2): реакция смеси стадии 1) с МПГ (0,6 моль)	70°С	1,0% масс. H ₂ SO ₄	60% эфиров, комбинация моно-, ди-эфиров пропионовой кислоты
7	Стадия 1) Пропионовая к-та (1,35 моль) реагирует с молочной к-той (0,5 моль) в течение 3 часов; Стадия 2) дополнительная реакция с использованием смеси, полученной на стадии 1) с МПГ (0,6 моль) в течение 6 часов	70°С	1,0% масс. H ₂ SO ₄	65% эфиров, комбинация моно-, ди-эфиров пропионовой кислоты

8	1 ^{ая} реакция: 1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)/0,01 экв. цитронеллола (0,013 моль); 2 ^{ая} реакция: реакция с 0,5 экв. МПГ (0,675 моль, 51,4 г)	70°C	0,75% масс. H ₂ SO ₄	1 ^{ая} р-ция: ~2% цитронеллилпропионата 2 ^{ая} р-ция: 54% эфира пропионовой к-ты, смешанного с цитронеллилпропионатом
9	1,0 экв. пропионовой к-ты (1,35 моль, 100 г)/0,01 экв. ванилина (0,0128 моль, 2 г)/ 0,5 экв. МПГ (0,675 моль, 51,4 г) 70°C/0,75% масс. H ₂ SO ₄	70°C	0,75% масс. H ₂ SO ₄	54% эфира пропионовой кислоты; % ванилилпропионата (не определено)

Пример 2. Синтез эфиров пропионовой кислоты с ароматическими добавками; например, получение жидких смесей монопропиленпропионата и цитронеллилпропионата этерификацией избытка пропионовой кислоты из реакционной смеси примера 1 натуральным выделенным цитронелловым спиртом (цитронеллолом) по методике «одного горшка»

Исследование направлено на получение сложноэфирных соединений для придания запаха продукту. Реакцию между пропионовой кислотой и ароматическими добавками проводят путем этерификации пропионовой кислоты гидроксильным фрагментом ароматических добавок, например, ванилина и цитронеллола, с получением трех разных формул: (i) жидкая смесь эфира пропионовой кислоты; (ii) смесь эфира пропионовой кислоты, объединенного с ванилином; и (iii) сложноэфирная смесь с цитронеллилпропионатом (реакции 8 и 9 в таблице 1).

Пример 3. Синтез сложных эфиров валериановой кислоты путем этерификации валериановой кислоты монопропиленгликолем с получением смеси моно-, ди-пропиленгликолевых валератов

Синтез сложных эфиров валериановой кислоты с помощью катализируемой кислотой этерификации. В трехгорлую круглодонную колбу добавляют с перемешиванием 31,1 г (0,4 моль; 1 экв.) монопропиленгликоля и 0,6 г (0,5%) конц. серной кислоты (98% масс.). Затем добавляют в общей сложности 83,6 г (0,8 моль, 2 экв.) валериановой кислоты в три порции с помощью капельной воронки при скорости добавления по каплям 15-20 минут на порцию. Первую порцию (27,9 г) валериановой кислоты с перемешиванием добавляют в реакционную смесь. Реакционную смесь затем нагревают и выдерживают при 50°C в течение следующих 30 минут. Через 30 минут добавляют вторую порцию (27,9 г) валериановой кислоты, затем нагревают и выдерживают при 70°C следующие 30 минут с перемешиванием. Наконец в реакционную смесь добавляют последнюю порцию (27,9 г) валериановой кислоты и нагревают до 100°C. Температуру реакционной смеси поддерживают при 100°C следующие шесть часов. За ходом реакции наблюдают с помощью ВЭЖХ в течение следующих шести часов. Через шесть часов реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры для

обработки.

Методика обработки. Вначале в делительную воронку переносят 50 г реакционной смеси, затем добавляют 3,0 г водного ацетата натрия. Затем добавляют 50 мл тетрагидрофурана и перемешивают. Реакционную смесь доводят до pH в интервале от 5 до 8 насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, используя полоски для измерения pH. При значении pH в этом интервале происходит разделение фаз. Водную фазу отбрасывают, органическую фазу промывают водой. Водную фазу после промывки отбрасывают, органическую фазу собирают в круглодонную колбу. Растворитель удаляют в вакууме, получают сырой продукт, содержащий сложные эфиры. Процент чистоты валериановой кислоты и ее сложных эфиров определяют с использованием системы Agilent 1260 Infinity II LC с диодно-матричным детектором (DAD) при 210 нм. Аликвоту реакционной смеси переносят в виалу для ВЭЖХ и перед впрыскиванием разбавляют в 100 раз. Разделение на пики достигается с помощью колонки Agilent Zorbax SB-C18 (5 мкм, 4,6×250 мм) при температуре колонки 30°C. Подвижная фаза состоит из 35% ацетонитрила (Fulltime; A6308) и 65% воды Миллипор с 0,2% фосфорной кислоты (Merck; 1,00573,1000); общий расход составляет 1,0 мл/мин.

Результаты

Процент чистоты и стабильность сложных эфиров валериановой кислоты. Время удерживания валериановой кислоты, моноэфиров и диэфира, как определено, находится при значениях 5,309-5,316, 7,436 и 7,952, соответственно (ФИГ. 1 и 2). Высокое количество непрореагировавшей валериановой кислоты, составляющее 93,1%, наблюдают при комнатной температуре, что указывает на минимальное превращение в сложные эфиры (таблица 2). Затем при нагревании наблюдается сильное падение количества непрореагировавшей валериановой кислоты с последующим увеличением количества образовавшихся сложных эфиров. При нагревании реакционной смеси до 100° количество непрореагировавшей валериановой кислоты падает приблизительно с 93,1% до 55,7%, при этом процент эфиров валериановой кислоты растет приблизительно с 6,2% до 43,7%. Минимальные изменения в проценте чистоты отмечены на протяжении всех шести часов, что указывает на отсутствие дальнейшего превращения в сложные эфиры при продлении нагревания до шести часов. После обработки процент чистоты как моно-, так и ди-эфиров растет. Возможно, это связано с потерей валериановой кислоты на стадии упаривания растворителя после обработки. Эфиры валериановой кислоты дополнительно очищают упариванием в вакууме для удаления избытка валериановой кислоты для испытания на выработку CO₂.

Таблица 2. Чистота в процентах валериановой кислоты и ее эфиров при комнатной температуре и через каждый интервал в 1 час после нагревания до 100°C

Образец	Чистота в процентах по данным ВЭЖХ (%)		
	Валериановая кислота	Моноэфиры	Диэфир
Комнатная температура*	93,1	4,1	2,1
0 часов при 100°C	56,3	28,2	14,7
1 час при 100°C	54,8	29,2	15,2

6 часов при 100°C	55,7	28,5	15,2
-------------------	------	------	------

* Перед нагреванием реакционной смеси в круглодонной колбе из колбы отбирают аликвоту и разбавляют для проведения анализа ВЭЖХ.

Пример 4. Масштабирование получения эфиров пропионовой кислоты этерификацией пропионовой кислоты монопропиленгликолем с получением смеси моно-, ди-пропиленгликолевых пропионатов

Результаты лабораторного скрининга (пример 1) раскрывают, что условия реакции в пункте 3 показывают наиболее оптимальные условия с точки зрения конверсии в сложный эфир путем превращения пропионовой кислоты в ее эфир в количестве до 54% при каталитическом количестве 0,5% H₂SO₄ в условиях 6 часов/70°C.

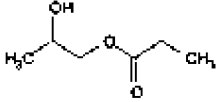
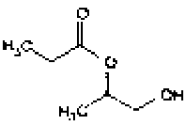
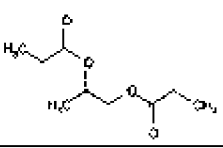
Выбранные условия масштабируют до загрузки 1 л и 5 л с использованием 0,5 экв. МПГ, вступающего в реакцию с 1,0 экв. пропионовой кислоты, при катализе 0,5% масс. H₂SO₄, времени реакции 10 часов и температуре 70°C (температура бани 75°C, таблица 3). Результаты лабораторного синтеза с килограммовыми загрузками показывают выход сложных эфиров в смеси 50-60% (чистота по ВЭЖХ), что находится в интервале 47-52% (фактический молярный выход). Композицию реакционной смеси и полученные эфиры характеризуют с помощью спектров ¹³C ЯМР (ФИГ. 3, таблица 4).

Таблица 3. Производство эфиров пропионовой кислоты при килограммовых загрузках и в пилотном опыте

Пункт	Параметры реакции	Т-ра реакции 1 (°C)/Время реакции (час)	Катализатор	% чистоты эфиров (% площади по ВЭЖХ)
1	0,5 экв. МПГ (6,75 моль, 514 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (13,5 моль, 1000 г)	70°C	0,5% масс. H ₂ SO ₄	1 час Rx: 41% 3 час Rx: 51% 5 час Rx: 55% 7 час Rx: 57% 10 час Rx: 60%
2	0,5 экв. МПГ (20,25 моль, 1540 г)/1,0 экв. пропионовой к-ты (54 моль, 3000 г)	60°C	0,5% масс. H ₂ SO ₄	1 час Rx: 28% 3 час Rx: 37% 5 час Rx: 40% 7 час Rx: 45% 9 час Rx: 51% 10 час Rx: 53%
3 Пилотный опыт, производительность 600 кг	201 кг МПГ/398 кг пропионовой к-ты	50-55°C	0,5% масс. (3 кг) H ₂ SO ₄	8 час Rx: ~55% чистота по ВЭЖХ

Таблица 4. Композиции реакционных смесей и выделенные пропиленгликолевые пропионатные сложные эфиры

Композиции	Структура	Композиция реакционной смеси, % (После реакции этерификации при	Композиция выделенных эфиров, % (после обработки в
------------	-----------	---	--

		пилотном производстве в масштабе 600 кг)	вакууме)
Пропионовая кислота		48	2
Пропиленгликоль		9	2
2-Гидроксипропил-пропионат		19	19
1-Гидроксипропан-2-ил-пропионат		9	9
Пропиленгликолевый дипропионат		15	68
Следы	н.д.	-	0,2

Пример 5. *Рецептура прототипов, содержащая сложные эфиры карбоновых кислот, например, монопропиленгликолевые моно-, ди-пропионаты, составленная с буферным раствором аммонизированной пропионовой кислоты или пропионата аммония*

Жидкий продукт примера 1, содержащий эфиры пропионовой кислоты и монопропиленгликоля также рецептурируют с пропионатом аммония. Буферный раствор пропионата аммония (50% масс., 100 г), медленно добавляют в стеклянную колбу (1 л), содержащую 400 г жидкой смеси эфиров пропионовой кислоты, монопропиленгликоля и пропионовой кислоты. При добавлении кислотного буфера температуру смеси контролируют, получают прототип с рН 4,0-4,5.

Пример 6. *Рецептура прототипов со ароматической добавкой, содержащая эфиры карбоновой кислоты, например, монопропилен-гликолевые моно-, ди-пропионаты и цитронеллилпропионат или ванилилпропионат, составленная с буферным раствором аммонизированной пропионовой кислоты или пропионата аммония*

Реакционную смесь, полученную в примере 2, содержащую эфиры пропионовой кислоты и монопропиленгликоля и цитронеллилпропионат или ванилилпропионат также смешивают с пропионатом аммония. Буферный раствор пропионата аммония (50% масс., 100 г) медленно добавляют в стеклянную колбу (1 л), содержащую 400 г жидкой смеси эфиров пропионовой кислоты, монопропиленгликоля и пропионовой кислоты. При добавлении кислотного буфера температуру смеси контролируют, получают прототип с рН 4,0-4,5. Полученные композиции прототипов содержат эфиры пропионовой кислоты (30-35% масс.), пропионовую кислоту (~15%), пропионат аммония (10-20%), монопропиленгликоль (~8%), цитронеллил-пропионат/цитронеллол или ванилилпропионат/ванилин (0,1% масс.) и воду.

Пример 7. *Оценка жидких прототипов примера 1, примера 2, примера 5 и примера 6 с точки зрения коэффициента летучести кислоты, степени коррозионной активности и улучшения запаха*

Новые прототипы (~35% сложных эфиров) показывают существенное улучшение с

точки зрения испарения активных компонентов, которое в 10-14 раз ниже, чем у пропионовой кислоты (65% масс.), и примерно в 3-5 раз ниже, чем у современной формулы жидкого Мусо CURB ES (ФИГ. 4). Кроме того, как обобщенно представлено на ФИГ. 5, данные по коррозии показывают, что пары новых прототипов менее агрессивны в отношении наночастиц оксида железа и нержавеющей стали.

Пример 8. Синтез эфиров пропионовой кислоты этерификацией пропионовой кислоты полиолом, например, β -циклодекстрином или мальтодекстрином

Пропионовую кислоту (1,35 ммоль, 1 экв.) вводят в реакцию и ее соответствующий спирт для β -циклодекстрина (0,5 моль) и для мальтодекстрина (0,2 моль) при комнатной температуре добавляют в круглодонную колбу объемом 250 мл или 500 мл. Аликвоту 98%-ной H_2SO_4 (1% масс. относительно общего количества реакционной смеси) медленно из капельной воронки добавляют в колбу, содержащую смесь пропионовой кислоты и β -циклодекстрина или мальтодекстрина. Реакционную смесь перемешивают 12 часов при 60°C (температура масляной бани 65°C) и при 70°C (температура масляной бани 75°C). Для проведения анализа из реакционной смеси каждый час отбирают образцы (0,5 мл). За конверсией реакции наблюдают с помощью ВЭЖХ в течение некоторого периода времени реакции, пока реакция не достигнет максимальной конверсии пропионовой кислоты в ее эфир.

Пример 9. Исследование зависимости доза-эффект для сложных эфиров пропионовой кислоты в качестве ингибиторов плесени

Материалы. Ячмень приобретают у местного поставщика. Композиция выделенных пропиленгликолевых пропионатных сложных эфиров показана в таблице 5.

Таблица 5. Описание сложных эфиров (после реакции)

Рецептура	Описание
Эфир 1	Смесь выделенных пропиленгликолевых пропионатных моно- и ди-эфиров (соотношение 80:20)
Эфир 2	Смесь выделенных пропиленгликолевых пропионатных моно- и ди-эфиров (соотношение 80:20) и цитронеллилпропионата

Эффективность. Перед началом экспериментов определяют содержание влаги в ячмене. Содержание влаги в образцах ячменя доводят до $20,2 \pm 0,5\%$ путем добавления водопроводной воды. Образцы ячменя со скорректированным содержанием влаги обрабатывают с помощью разных выделенных эфиров при разных уровнях доз (0,02 моль/кг, 0,04 моль/кг, 0,06 моль/кг и 0,08 моль/кг). Необработанные образцы ячменя и образцы, обработанные пропионовой кислотой (0,02-0,08 моль/кг), включают в качестве контролей. Общие сведения по вариантам обработки показаны в таблице 6. Все образцы ячменя собирают в закрытые пластиковые контейнеры для оценки выработки CO_2 . Образцы хранят при 25°C. Выделение CO_2 в свободное пространство регулярно проверяют в течение 3-месячного периода с использованием датчика Edinburgh sensor Guardian NG. Каждый вариант обработки анализируют по трем повторам.

Таблица 6. Общие сведения по разным вариантам обработки в рамках исследования эффективности

Содержание влаги	Продукт	Доза продукта (моль/кг)
20,2%	Необработанный контроль	0,00
	Эфир 1	0,02
	Эфир 1	0,04
	Эфир 1	0,06
	Эфир 1	0,08
	Эфир 2 (с цитронеллолом)	0,02
	Эфир 2 (с цитронеллолом)	0,04
	Эфир 2 (с цитронеллолом)	0,06
	Эфир 2 (с цитронеллолом)	0,08
	Пропионовая кислота	0,02
	Пропионовая кислота	0,04
	Пропионовая кислота	0,06
	Пропионовая кислота	0,08

Статистический анализ. Для определения статистически значимой разницы в значениях CO_2 ($p < 0,05$) анализ повторных измерений проводят методом обобщенной линейной модели (StatGraphics Centurion XV). Используют статистическую обработку результатов повторных измерений, так как ее можно применять при оценке изменения во времени. В тех случаях, где наблюдают значительные различия, для разделения средних значений используют многогранговый тест.

Результаты. Как показано на ФИГ. 6-9, проведено сравнение выработки CO_2 (%) необработанными образцами ячменя с образцами ячменя, обработанными эфиром 1, эфиром 2 (с цитронеллолом) и пропионовой кислотой в дозах 0,02, 0,04, 0,06 и 0,08 моль/кг, соответственно. В большинстве образцов очень быстрое повышение уровней CO_2 фиксируют в первые дни. В необработанных образцах уровень CO_2 остается около 20% весь период исследования. В обработанных образцах уровни CO_2 снижаются снова через несколько дней. Выделение CO_2 статистически существенно ниже для всех проведенных вариантов обработки в сравнении с необработанным контролем даже при самой низкой дозе. После одного месяца хранения уровни CO_2 начинают снова расти во всех образцах, обработанных в дозе 0,02-0,06 моль/кг. Уровень CO_2 растет быстрее в образцах, обработанных 0,06 моль/кг пропионовой кислоты, в сравнении с образцами, обработанными эфирами из расчета 0,06 моль/кг. По ходу всего исследования уровни CO_2 для ячменя, обработанного 0,06 или 0,08 моль/кг эфиров, статистически ниже в сравнении с образцами ячменя, обработанными такой же дозой пропионовой кислоты. Образцы, обработанные эфиром 1 и эфиром 2 в концентрации 0,08 моль/кг остаются полностью стабильными через 84 дней, тогда как уровни CO_2 начинают расти через 40 дней в образцах, обработанных 0,08 моль/кг пропионовой кислоты.

Заключение. Исследование зависимости доза-эффект проведено для сравнения потенциала в качестве ингибитора плесени выделенных пропионатных сложных эфиров с пропионовой кислотой на молярной основе. Быстрое и раннее повышение уровней CO_2 в начале исследования вероятно обусловлено дыханием зерна. Исследование динамики выделения CO_2 в искусственно увлажненных образцах ячменя (влажность 20,2%) показывает, что в дозах 0,06 моль/кг и 0,08 моль/кг выделенные пропионатные эфиры значительно лучше контролируют рост плесени, чем пропионовая кислота. Более низкая эффективность пропионовой кислоты может быть объяснена ее более высокой летучестью в сравнении с эфирами. Более низкая летучесть эфиров может способствовать более длительной способности продуктов ингибировать рост плесени при хранении.

Пример 10. Сравнение способности ингибировать плесень пропиленгликолевых эфиров с другими эфирами, такими как метилпропионат

Цель исследования заключается в сравнении способности ингибировать плесень пропиленгликолевых пропионатных эфиров с другими пропионатными эфирами, чтобы показать, что не все пропионатные эфиры эффективны и что эфиры МПГ являются уникальными.

Материалы. Содержание влаги в образцах ячменя повышают до 20,2%. Общие сведения по разным вариантам обработки представлены в таблице 7.

Таблица 7. Общие сведения по разным вариантам обработки в рамках исследования эффективности

Содержание влаги	Продукт	Доза продукта (моль/кг)
19,8%	Необработанный контроль	0,00
	Смесь пропиленгликолевых пропионатных эфиров*	0,02
	Смесь пропиленгликолевых пропионатных эфиров	0,04
	Смесь пропиленгликолевых пропионатных эфиров	0,06
	Смесь пропиленгликолевых пропионатных эфиров	0,08
	Метилпропионат (эфир)	0,02
	Метилпропионат (эфир)	0,04
	Метилпропионат (эфир)	0,06
	Метилпропионат (эфир)	0,08
	Пропионовая кислота	0,02
	Пропионовая кислота	0,04
	Пропионовая кислота	0,06
	Пропионовая кислота	0,08
	Этилацетат (эфир)	0,02
	Этилацетат (эфир)	0,04
	Этилацетат (эфир)	0,06

	Этилацетат (эфир)	0,08
	Уксусная кислота	0,02
	Уксусная кислота	0,04
	Уксусная кислота	0,06
	Уксусная кислота	0,08

* Смесь выделенных и очищенных пропиленгликолевых пропионатных моно- и ди-эфиров (соотношение 80:20), полученная в лаборатории

Статистический анализ. Для определения статистически значимой разницы в значениях CO_2 ($p < 0,05$) анализ повторных измерений проводят методом обобщенной линейной модели (StatGraphics Centurion XV). Используют статистическую обработку результатов повторных измерений, так как ее можно применять при оценке изменения во времени. В тех случаях, где наблюдают значительные различия, для разделения средних значений используют многогранговый тест.

Результаты. Исследование зависимости доза-эффект проводят для сравнения способности ингибировать плесень выделенных и очищенных пропиленгликолевых пропионатных эфиров с другими эфирами, такими как метилпропионат и этилацетат, и органическими кислотами, такими как пропионовая кислота и уксусная кислота, на молярной основе. Исследование динамики выделения CO_2 искусственно увлажненных образцов ячменя (содержание влаги 19,8%) показывает, что выделенный и очищенный пропиленгликолевый пропионатный эфир значительно лучше контролирует рост плесени, чем летучие короткоцепочечные сложные эфиры метилпропионат и этилацетат. В ходе этого исследования уровень CO_2 ячменя, обработанного 0,04 моль/кг пропиленгликолевого пропионата, статистически более низкий в сравнении с образцами ячменя, обработанными той же дозой пропионовой кислоты (ФИГ. 10). Более низкая эффективность пропионовой кислоты может быть объяснена ее более высокой летучестью по сравнению со сложными эфирами. Образцы ячменя, обработанные уксусной кислотой, менее эффективны при контроле роста плесени по сравнению с пропионовой кислотой.

Заключение. В этом исследовании продемонстрирована более высокая эффективность пропиленгликолевого пропионатного эфира для контроля роста плесени в сравнении с другими эфирами, такими как метилпропионат и этилацетат, и органическими кислотами, такими как пропионовая кислота и уксусная кислота.

Пример 11. Медленное высвобождение *пропионовой кислоты из сложных эфиров пропионовой кислоты, долговременная эффективность в отношении плесеней*

Способ. Образцы ячменя (содержание влаги 22%) либо обрабатывают 7 кг/т пропиленгликолевого пропионата (смесь пропиленгликолевых пропионатных моно- и ди-эфиров, соотношение 80:20), либо не обрабатывают. Образцы инкубируют при 22°C в течение 4 недель. Через четыре недели образцы инкубируют при 40°C в течение 3 часов. Во время инкубации при повышенной температуре через образцы продувают постоянным потоком воздуха. Летучие кислоты улавливают в приемной трубке при комнатной

температуре. Летучие кислоты в приемных трубках анализируют с использованием ВЭЖХ-УФ при 210 нм.

Результаты. В приемных трубках может быть обнаружена пропионовая кислота. Это указывает на медленное высвобождение пропионовой кислоты (вследствие гидролиза) из пропиленгликолевых пропионатных эфиров в процессе хранения зерна. Этим можно объяснить длительную защиту образцов ячменя пропиленгликолевым пропионатом.

Пример 12. *Оценка жидких прототипов примера 5 и примера 6 с точки зрения исследования эффективности по CO₂ в сравнении с жидкой добавкой Мусо CURB ES Liquid*

Цель этого исследования состоит в оценке, обладают ли новые прототипы такой же или лучшей способностью подавлять плесень, чем существующий жидкий Мусо CURB ES.

Способ. Готовят различные прототипы на основе пропилен-гликолевых пропионатных эфиров, пропионата аммония и пропионовой (таблица 8). Проводят три испытания, в которых эффективность прототипов сравнивают с жидким Мусо CURB ES в образцах ячменя с уровнями содержания влаги 19,2-20,4%. Общие сведения по вариантам обработки для трех испытаний представлены в таблице 9.

Статистический анализ. Для определения статистически значимой разницы в значениях CO₂ (p<0,05) анализ повторных измерений проводят методом обобщенной линейной модели (StatGraphics Centurion XV). Используют статистическую обработку результатов повторных измерений, так как ее можно применять при оценке изменения во времени. В тех случаях, где наблюдают значительные различия, для разделения средних значений используют многогранговый тест.

Таблица 8. Описание базовой части рецептуры и прототипов

	Рецептура	Композиция прототипа
Базовая часть рецептура		
Базовая часть	Базовая часть партии пилотного производства	Базовая часть на основе смеси эфиров пропионовой кислоты (~52-55%), пропионовой кислоты (~23%), МПГ (~14%) и воды (8%)
Прототипы		
Прототип 1 (PT1)	Прототип на основе смеси базовой части (44,65%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (2:1)* (44,65%) и воды (10,7%)	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (24,6%), пропионовой кислоты (25,7%), пропионата аммония (18,5%), МПГ (6,2%) и воды (25,0%)
Прототип 2 (PT2)	Прототип на основе смеси базовой части (49,15%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (1:1)* (49,15%) и EL 48 (1,7%).	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (27,0%), пропионовой кислоты (11,3%), пропионата аммония (31,2%), МПГ (6,9%), воды (21,9%) и EL 48 (1,7%)

Прототип 5 (PT5)	Прототип на основе смеси базовой части (69,9%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (2:1)*, воды (10,9%) и EL 48 (1,7%).	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (38,4%), пропионовой кислоты (22,1%), пропионата аммония (7,3%), МПГ (9,8%), воды (20,7%) и EL 48 (1,7%)
Прототип 6 (PT6)	Прототип на основе смеси базовой части (60,0%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (2:1)* и воды (20,0%).	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (33,0%), пропионовой кислоты (20,7%), пропионата аммония (8,3%), МПГ (8,4%) и воды (29,6%)
Альтернативный вариант 1 (ALT1)	Прототип на основе смеси базовой части (20%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (1,4:1)* (68%) и водопроводной воды (12%).	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (11,0%), пропионовой кислоты (14,8%), пропионата аммония (36,7%), МПГ (2,8%) и воды (34,7%)
Альтернативный вариант 2 (ALT2)	Прототип на основе смеси базовой части (20%), пропионовой кислоты, аммонийной соли (2:1)* (68%) и водопроводной воды (12%).	Композиция после реакции: смесь эфиров пропионовой кислоты (11,0%), пропионовой кислоты (28,0%), пропионата аммония (28,3%), МПГ (2,8%) и воды (29,9%)

* Аммонийная соль пропионовой кислоты, (2:1): 68,28% смеси составляет пропионовая кислота, и 31,72% составляет аммиак 24,5%.

Аммонийная соль пропионовой кислоты (1:1): одинаковые эквиваленты пропионовой кислоты и аммиака 24,5%.

Аммонийная соль пропионовой кислоты (1,4:1): 58,82% смеси составляет пропионовая кислота, и 41,18% составляет аммиак 24,5%.

Таблица 9. Общие сведения по разным вариантам обработки в рамках исследования эффективности

Исследование эффективности	Содержание влаги	Продукт	Доза продукта (кг/т)
Первое	20,4±0,5%	Необработанный контроль	0,00
		Прототип 1 (PT1)	3,50
		Прототип 2 (PT2)	3,50
		Прототип 5 (PT5)	3,50
		Прототип 6 (PT6)	3,50
		Базовая часть	3,50
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	3,50
		Прототип 1 (PT1)	5,25
		Прототип 2 (PT2)	5,25
		Прототип 5 (PT5)	5,25
		Прототип 6 (PT6)	5,25

		Базовая часть	5,25
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	5,25
		Прототип 1 (PT1)	7,00
		Прототип 2 (PT2)	7,00
		Прототип 5 (PT5)	7,00
		Прототип 6 (PT6)	7,00
		Базовая часть	7,00
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	7,00
Второе	19,7±0,5%	Необработанный контроль	
		Прототип 1 (PT1)	2,625
		Прототип 1 (PT1)	3,50
		Прототип 1 (PT1)	4,375
		Прототип 1 (PT1)	5,25
		Прототип 2 (PT2)	2,625
		Прототип 2 (PT2)	3,50
		Прототип 2 (PT2)	4,375
		Прототип 2 (PT2)	5,25
		Альтернативный вариант 2 (ALT2)	3,50
		Альтернативный вариант 2 (ALT2)	5,25
		Альтернативный вариант 2 (ALT2)	7,00
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	3,50
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	5,25
		Мусо CURB ES Liquid (MC ES)	7,00
Третье	19,2±0,5%	Необработанный контроль	
		Мусо CURB ES (MC ES)	6,00
		Прототип 2 (PT2)	4,00
		Прототип 2 (PT2)	5,00
		Прототип 2 (PT2)	6,00
		Альтернативный вариант 1 (ALT1)	4,00
		Альтернативный вариант 1 (ALT1)	5,00
		Альтернативный вариант 1 (ALT1)	6,00

Результаты

Исследование 1

На ФИГ. 11 показана выработка CO₂ (%) необработанными образцами ячменя в

сравнении с образцами ячменя, обработанными разными прототипами, базовой частью партии пилотного производства и жидким Мусо CURB ES, в дозе 5,25 кг/т. В большинстве образцов повышение уровней CO₂ зафиксировано в первые дни. В необработанных образцах уровни CO₂ остаются около 20% весь период испытания. В обработанных образцах уровни CO₂ снижаются через несколько дней. Выработка CO₂ статистически более низкая для все испытанных вариантов обработок в сравнении с необработанным контролем даже при 3,50 кг/т. После одного месяца хранения уровни CO₂ начинают снова расти в образцах, обработанных 3,50 кг/т PT2, PT5, PT6 и жидкого Мусо CURB ES. Образцы, обработанные в дозе 5,25 и 7,00 кг/т PT1, PT2, PT5, PT6 и базовой части, остаются стабильными через 84 дня.

Исследование 2

На ФИГ. 12, 13, 14 и 15 показана выработка CO₂ (%) необработанными образцами ячменя в сравнении с образцами, обработанными разными дозами PT1, PT2, ALT2 и жидким Мусо CURB ES, соответственно. Четкую зависимость доза-эффект отмечают в случае PT1 (ФИГ. 12). Образцы ячменя, обработанные PT1 в дозе 5,25 кг/т, все еще полностью стабильны после 12 недель хранения. В случае образцов ячменя, обработанных 5,25 кг/т PT2, ALT2 и жидким Мусо CURB ES, наблюдают большее изменение уровней CO₂ между разными повторами (ФИГ. 13, 14 и 15). Количество плесеней, выявленное в конце исследования, показывает, что эффективность PT2 и ALT2 в дозе 5,25 кг/т аналогична эффективности жидкого Мусо CURB в дозе 7 кг/т. Количество плесеней во всех испытанных образцах находится ниже предела обнаружения (2 log КОЕ/г) после 12 недель выдерживания (таблица 10).

Таблица 10. Количества плесеней и дрожжей в необработанных и обработанных образцах ячменя в конце исследования эффективности (12 недель)

Данные представлены в виде средних значений количеств по трем повторам ± стандартные отклонения. (КОЕ (CFU): колониеобразующие единицы; н.с.: не сосчитываемое из-за разросшихся плесеней). Предел обнаружения 2,00 log КОЕ/г.

Варианты обработки	Количество плесеней (log КОЕ/г)	Количество дрожжей (log КОЕ/г)
Необработанный контроль	7,80±2,10	н.с.
Прототип 2-3,50 кг/т	3,28±1,96	<2,00
Прототип 2-5,25 кг/т	<2,00	<2,00
Альтернативный вариант 2-3,50 кг/т	3,19±2,06	<2,00
Альтернативный вариант 2-5,25 кг/т	<2,00	<2,00
Мусо CURB ES - 5,25 кг/т	2,20±0,35	<2,00
Мусо CURB ES - 7,00 кг/т	<2,00	<2,00

Испытание 3

Выработка CO₂ в образцах ячменя, необработанных и обработанных PT2, ALT 2, в виде функции времени выдерживания, представлена на ФИГ. 16 и 17. Образцы, обработанные PT2, показывают такую же динамику выделения CO₂, как и во втором испытании на эффективность. Однако в этом исследовании более быстрое снижение

уровня CO₂ наблюдают в случае PT2 по сравнению с жидким Мусо CURB ES в течение первых трех недель, тогда как в конце исследования более низкие уровни CO₂ определены для образцов ячменя, обработанных жидким Мусо CURB ES, по сравнению с PT2. Количество плесеней в образцах ячменя (таблица 11) показывает такую же эффективность для PT2, как и для жидкого Мусо CURB ES, в сравнении с необработанным контролем. Количество плесеней было ниже предела обнаружения после 2 недель выдерживания и до конца исследования. Измерения уровней CO₂ образцов, обработанных ALT1 (ФИГ. 17), показывают такую же эффективность при контроле роста плесени, как и жидкий Мусо CURB ES. Однако количество плесеней показывает, что в образцах, обработанных 4 кг/т ALT1, плесени начинают расти через восемь недель после обработки (таблица 11). Только самые высокие испытанные дозы ALT1 (6 кг/т) могут предупреждать рост плесени в течение более длительного периода времени (12 недель после обработки).

Таблица 11. Количество плесеней в разные временные точки в необработанных и обработанных образцах ячменя

Данные представлены в виде средних значений количеств по трем повторам ± стандартные отклонения. (КОЕ: колониеобразующие единицы). Предел обнаружения 2,00 log КОЕ/г.

Варианты обработки	Количество плесени (log КОЕ/г)			
	Неделя 0	Неделя 2	Неделя 8	Неделя 12
Необработанный контроль	3,65±0,14	5,47 ± 0,03	7,63 ± 0,10	8,06 ± 0,31
Прототип 2-4 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	<2,00
Прототип 2-5 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	<2,00
Прототип 2-6 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	<2,00
Альтернативный вариант 1-4 кг/т	3,65±0,14	<2,00	2,60±0,85	6,71±0,13
Альтернативный вариант 1-5 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	6,83±0,07
Альтернативный вариант 1-6 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	<2,00
Мусо CURB ES - 6 кг/т	3,65±0,14	<2,00	<2,00	<2,00

Пример 13. Эффективность в сложной матрице с высокой кислотосвязывающей способностью (соевый шрот)

Эффективность на соевом шроте. На ФИГ. 18 и 19 показана выработка CO₂ (%) необработанными образцами соевого шрота в сравнении с образцами соевого шрота, обработанными эфиром 1 и пропионовой кислотой в дозе 0,06 и 0,08 моль/кг, соответственно. В необработанных образцах быстрое повышение уровня CO₂ зафиксировано в первые дни, и значение CO₂ остается около 20% весь период испытания. Выработка CO₂ статистически значительно ниже для всех изученных вариантов обработки в сравнении с необработанным контролем. После одного месяца хранения уровни CO₂ начинают расти в образцах соевого шрота, обработанных 0,06 моль/кг пропионовой кислоты, тогда как образцы соевого шрота, обработанные 0,06 моль/кг эфира 1, все еще полностью стабильны через 84 дня хранения. На протяжении всего периода исследования уровень CO₂ образцов соевого шрота, обработанных 0,06 моль/кг эфира 1, статистически более низкий в сравнении с образцами соевого шрота, обработанными такой же дозой

пропионовой кислоты. Образцы, обработанные эфиром 1 и пропионовой кислотой в дозе 0,08 моль/кг, все еще полностью стабильны через 84 дня.

Пример 14. *Оценка пропиленгликолевого валерата (моно- и ди-эфир) с точки зрения исследования эффективности по CO₂ при сравнении с жидким Мусо CURB ES*

Испытание эффективности с использованием теста на выработку диоксида углерода (CO₂). CO₂-Испытание проводят в образцах ячменя со скорректированной влажностью 19,7%. Образцы обрабатывают: i) жидким Мусо CURB ES в дозе 3,5 кг/т, ii) пропиленгликолевым пропионатным эфиром (содержащего моно- и ди-эфиры в соотношении 4:1) из расчета 0,06 моль/кг, и iii) выделенными эфирами валериановой кислоты (содержащими моно- и ди-эфиры в соотношении 1:2) из расчета 0,02-0,08 моль/кг, для сравнения как молярного, так и массового эквивалентов. Обработанные образцы хранят в плотно прилегающих пластиковых контейнерах для анализа. Выработку CO₂ контролируют на протяжении 12 недель в условиях окружающей среды с помощью датчика Edinburgh sensor Guardian NG. Испытания проводят трижды.

Статистический анализ. Для обоих испытаний эффективности представлены средние значения по трем повторам. Средние значения сравнений в случае результатов теста по оценке хорошей диффузии анализируют с помощью многогранового критерия Тьюки с использованием программного обеспечения STATGRAPHICS Centurion 18. Различия между средними значениями считают значимыми при р-значении <0,05.

Испытание на выработку диоксида углерода (CO₂). CO₂-Испытание проводят на зерне ячменя со скорректированной влажностью 19,7% в сравнении с другими коммерчески доступными продуктами, такими как жидкий Мусо CURB ES и пропиленгликолевый пропионат, при сопоставимых дозах и молярных эквивалентах (ФИГ. 20). Скачок уровня CO₂ наблюдают на начальной стадии исследования для всех образцов. Обработки эфирами валериановой кислоты и пропиленгликолевыми пропионатными эфирами могут снижать уровень CO₂ в течение следующих 10-20 дней. Более медленное снижение уровня CO₂ наблюдают для жидкого Мусо CURB ES на протяжении следующих 30 дней, после чего следует повышение уровня CO₂. Обработка эфиром валериановой кислоты превосходит обработку жидким Мусо CURB ES при 3,5 кг/т, где уровень CO₂ колеблется около 2,9% по сравнению с 10,8% для жидкого Мусо CURB ES. Помимо этого, эфиры валериановой кислоты в дозе 0,02-0,08 моль/кг эффективны при ингибировании роста плесени в испытанных дозах, причем уровень CO₂ сохраняется приблизительно ниже 3,0% на протяжении 12 недель. Для сравнения, в дозе 0,04 моль/кг эфиры валериановой кислоты могут обеспечивать эффективность, сопоставимую с эффективностью пропиленгликолевого пропионата при 0,06 моль/кг.

Испытание на выработку диоксида углерода (CO₂) показывает, что эфиры валериановой кислоты более эффективны, чем жидкий Мусо CURB ES при 3,5 кг/т, причем эфиры валериановой кислоты могут поддерживать уровень CO₂ 2,9% в сравнении с жидким Мусо CURB ES с уровнем 10,8%. При пересчете 3,5 кг/т жидкого Мусо CURB ES эквивалентно 0,03 моль/кг пропионовой кислоты. То есть, это указывает на то, что для

достижения эффективности, сопоставимой с эффективностью эфиров валериановой кислоты, требуется намного более высокая концентрация пропионовой кислоты. Условия оценки могут объяснить наблюдаемые различия, где условия испытания по выработке CO_2 (с образцами корма с высокой влажностью 19,7%) могли способствовать гидролизу эфиров. Более низкая концентрация эфиров валериановой кислоты требуется для достижения сопоставимого уровня CO_2 с эфирами пропионовой кислоты, где наблюдается аналогичная тенденция выработки CO_2 между 0,04 моль/кг эфиров валериановой кислоты и 0,06 моль/кг эфиров пропионовой кислоты. Это указывает на то, что при ингибировании плесени эфиры валериановой кислоты потенциально в 1,5 раза более эффективны, чем эфиры пропионовой кислоты. Более длинная углеродная цепочка в валериановой кислоте позволяет кислоте лучше проникать в клеточную мембрану плесени и, следовательно, усиливать ее антифунгицидные эффекты.

Пример 15. Влагодерживающая способность эфиров пропионовой кислоты

Потеря влаги при хранении корма является одной из основных проблем промышленности по производству кормов. Это приводит к значительному снижению массы мешков с кормами, а также оказывает влияние на параметры качества корма, например, на индекс прочности гранул (PDI). Вода в свободном состоянии испаряется легче, чем в связанной форме, в условиях высокой температуры и низкой влажности из-за ее более слабого взаимодействия с другими молекулами. За счет добавления ингредиентов, которые улучшают абсорбцию воды частицами корма, водоудерживающая способность корма может быть повышена. Пропиленгликоль (МПП) представляет собой вещество, широко используемое во многих косметических продуктах или в качестве добавки к кормам. МПП используют в качестве увлажнителя в косметике для повышения удерживания влаги в коже. Кроме того, МПП, как показано, является сенсibiliзирующим компонентом, вызывающим раздражение и контактный дерматит. В пищевых продуктах МПП обычно используют, чтобы обеспечить длительный срок годности. Он помогает пищевым продуктам сохранять стабильный уровень влажности и, следовательно, предотвращает их высыхание. В пищевых продуктах промежуточной влажности (IMF), имеющих водную активность от 0,6 до 0,84, МПП часто используют как увлажнитель для регулирования водной активности и продления срока годности. МПП, как ожидают, также оказывает влияние на качество кормовых гранул, так как может повлиять на общую силу связывания частиц корма и водной активности в корме. Недавно разработан новый класс ингредиентов. Пропиленгликолевые пропионатные эфиры полностью маскируют резкий запах пропионовой кислоты и, как показано, обладают меньшей летучестью. Исходя из их химической структуры ожидают, что пропиленгликолевые пропионатные эфиры будут обладать такими же или более хорошими влагодерживающими свойствами по сравнению с МПП. Цель этого исследования состоит в том, чтобы оценить, могут ли пропиленгликолевые пропионатные эфиры превращать свободную форму воды в связанную или удерживаемую форму в исходной матрице. Для оценки влагодерживающей способности разных продуктов используют метод, разработанный

компанией КАА. В исследовании влагоудерживающую способность выделенного и очищенного пропиленгликолевого пропионатного эфира сравнивают с МПГ, пропионовой кислотой и водой.

Испытание на удержание влаги. Тридцать грамм измельченного корма для бройлеров (AVEVE, Belgium) взвешивают в пакете с застежкой-молнией. Девять грамм воды (85°C) и один грамм продукта тщательно перемешивают с помощью вихревой мешалки и добавляют к корму (10 г воды для контроля). Варианты обработки показаны в таблице 12. Жидкость и измельченный корм тщательно перемешивают с получением густой массы, которую помещают в металлическую пресс-форму и прессуют с прижимающей силой 4 тонны (пресс Beckmann, ФИГ. 21), чтобы выровнять поверхность и получить гранулу диаметром 5 см (ФИГ. 22). Гранулу затем помещают в предварительно взвешенную чашку Петри. Этот процесс занимает около 2-3 минут. Затем определяют начальную массу гранулы вместе с предварительно взвешенной чашкой Петри. Массу записывают каждые 30 минут в течение 6 часов. Для разных вариантов обработки рассчитывают потерю массы (%) при хранении. Для каждого варианта обработки анализируют три повтора. Условия в лаборатории: 21°C, влажность 36%.

Таблица 12. Общие сведения по вариантам обработкам

Вариант обработки	Продукт	Доза (моль/кг корма)
T1	Необработанный контроль (вода)	-
T2	МПГ	0,438
T3	Пропиленгликолевый пропионатный эфир*	0,200
T4	Пропионовая кислота	0,450

*Смесь моноэфира пропионовой кислоты (28%) и ди-эфира (68%), 2% МПГ и 2% пропионовой кислоты

Результаты. На ФИГ. 23 представлена кинетика потери массы, которая может быть описана экспоненциальной фазой, за которой следует линейная фаза. Кривые используют для экстраполяции процента потери массы за 10 часов. Такая потеря массы за 10 часов представлена на ФИГ. 24. МПГ показывает самое высокое удерживание воды в корме. В случае пропиленгликолевого пропионатного эфира наблюдают более хорошее удержание влаги по сравнению с водой и пропионовой кислотой. Хотя немного более низкое удержание влаги наблюдается в случае эфира при сравнении с МПГ, важно отметить, что доза эфира (моль/кг корма) ниже дозы МПГ (таблица 12).

После описания изобретения со ссылкой на конкретные композиции, теории эффективности и т.п. специалистам в данной области техники будет очевидно, что не предполагается, что изобретение ограничено такими иллюстративными вариантами осуществления или механизмами, и что могут быть внесены модификации без отступления от объема или сути изобретения, как это определено в прилагаемой формуле изобретения. Полагают, что все такие очевидные модификации и изменения должны быть включены в объем изобретения, определенный в прилагаемой формуле изобретения.

Полагают, что формула изобретения охватывает заявленные компоненты и этапы в любой последовательности, которая эффективна для достижения поставленных целей, если только контекст конкретно не указывает на обратное.

Следует также отметить, что могут быть внесены незначительные изменения в дозировку и рецептуру композиции и интервалы, указанные в настоящем документе, которые по-прежнему будут соответствовать объему и сути настоящего изобретения.

Предполагается, что все такие очевидные модификации и изменения будут включены в объем изобретения, определенный в прилагаемой формуле изобретения. Формула изобретения охватывает заявленные компоненты и этапы в любой последовательности, которая эффективна для достижения поставленных целей, если только контекст конкретно не указывает на обратное.

Также следует понимать, что рецептуры и способы, проиллюстрированные на прилагаемых чертежах и описанные в описании, являются просто примерными вариантами осуществления изобретательских концепций, определенных в прилагаемой формуле изобретения. Следовательно, конкретные размеры и другие физические характеристики, относящиеся к раскрытым вариантам осуществления, не следует рассматривать как ограничивающие, если только в формуле изобретения прямо не указано иное. Там, где приведен интервал значений, понятно, что каждое промежуточное значение с точностью до десятой доли единицы нижней границы, если контекст явно не диктует иное, между верхней и нижней границами этого интервала, а также любое другое заявленное или промежуточное значение в этом заявленном интервале, охватывается объемом настоящего изобретения. Верхняя и нижняя границы этих меньших интервалов могут независимо друг от друга быть включены в меньшие интервалы и также входят в объем настоящего изобретения, при условии соблюдения любого специально исключенной границы в указанном интервале. В тех случаях, когда указанный интервал включает одну или обе из указанных границ, интервалы, исключаящие одну или обе из этих включенных границ, также входят в объем настоящего изобретения. Все интервалы и параметры, включая, но без ограничения, процентные доли, части и соотношения, раскрытые в документе, следует рассматривать как охватывающие любые без исключения подинтервалы, предполагаемые и включенные в них, а также каждое число между конечными точками. Например, указанный интервал «от 1 до 10» следует рассматривать как включающий любые подинтервалы, начинающиеся с минимального значения 1 или больше и заканчивающиеся максимальным значением 10 или меньше (например, от 1 до 6,1, или от 2,3 до 9,4), и к каждому целому числу (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), находящемуся в пределах интервала. В данном описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа «a», «an» и «the» включают ссылку на множественное число, если контекст явно не требует иного. Все комбинации этапов способа или технологического процесса, используемых в настоящем документе, могут быть выполнены в любом порядке, если иное не указано или явно не подразумевается из контекста, в котором выполнена указанная комбинация.

В той мере, в какой термины «включает», «включающий», «имеет» или «имеющий» используются в описании или формуле изобретения, полагают, что они являются всеобъемлющими, аналогично термину «включающий», поскольку этот термин интерпретируется при применении в качестве переходного слова в формуле изобретения. Кроме того, в той мере, в какой используют термин «или» (например, А или В), он, как подразумевается, означает «А» или «В» или как «А», так и «В». При намерении указать «только А или В, но не оба» будет использоваться термин «только А или В, но не оба» или аналогичная конструкция. Таким образом, использование термина «или» в данном документе является всеобъемлющим, а не исключительным. Кроме того, в той мере, в какой термины «в (in)» или «внутри (into)» используют в описании или формуле изобретения, полагают, что они дополнительно означают «на» или «к (около)». В этом описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа «а», «an» и «the» включают ссылку на множественное число, если контекст явно не требует иного.

Вышеприведенное описание представлено в целях иллюстрации и пояснения. Оно не предназначено для того, чтобы представлять собой исчерпывающий перечень или ограничивать изобретение конкретными раскрытыми формами. Полагают, что в изобретение входят другие альтернативные процессы и способы, очевидные для специалистов в данной области. Данное описание является лишь примерами вариантов осуществления. Следует понимать, что могут быть внесены любые другие изменения, замены и/или дополнения, которые соответствуют сути и объему изобретения. Из изложенного выше можно увидеть, что типичные аспекты изобретения достигают, по меньшей мере, всех намеченных целей.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция ингибитора плесени, которая содержит, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир пропионовой кислоты или производные и пропиленгликоль в количестве, эффективном для ингибирования или задержки роста плесени в корме для животных, причем композиция является менее коррозионной в отношении нержавеющей стали, чем одна пропионовая кислота, и композиция имеет более низкое давление паров, чем пропионовая кислота, при одних и тех же физических условиях.

2. Композиция по п. 1, в которой, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир представляет собой пропиленгликолевый моно- или ди-эфир.

3. Композиция по п. 1, в которой, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир получен из монопропиленгликоля.

4. Композиция по п. 1, в которой композиция также содержит одну или несколько органических кислот, выбираемых из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты и бензойной кислоты.

5. Композиция по п. 1 дополнительно содержащая, по меньшей мере, одну жирную кислоту.

6. Композиция по п. 1 дополнительно содержащая, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

7. Композиция по п. 1, дополнительно содержащая воду.

8. Композиция по п. 1, в которой композиция представляет собой жидкий или сухой продукт.

9. Композиция ингибитора плесени, которая содержит, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир валериановой кислоты или производные и пропиленгликоль в количестве, эффективном для ингибирования или задержки роста плесени в корме для животных, причем композиция является менее коррозионной в отношении нержавеющей стали, чем одна валериановая кислота, и композиция имеет более низкое давление паров, чем валериановая кислота или пропионовая кислота, при одних и тех же физических условиях.

10. Композиция по п. 9, в которой, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир представляет собой пропиленгликолевый моно- или ди-эфир.

11. Композиция по п. 9, в которой композиция также содержит одну или несколько органических кислот, выбираемых из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты и бензойной кислоты.

12. Композиция по п. 9, дополнительно содержащая, по меньшей мере, одну жирную кислоту.

13. Композиция по п. 9, дополнительно содержащая, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

14. Композиция по п. 9, дополнительно содержащая воду.

15. Композиция по п. 9, где композиция представляет собой жидкий или сухой продукт.

16. Способ уменьшения загрязнения плесенью корма или пищевого продукта, включающий стадию добавления в корм или пищевой продукт композиции, которая содержит пропиленовый эфир или производные в количестве, эффективном для ингибирования или задержки роста плесени, причем композиция является менее коррозионной в отношении нержавеющей стали, чем одна пропионовая кислота, и композиция имеет более низкое давление паров, чем пропионовая кислота, при одних и тех же физических условиях.

17. Способ по п. 16, в котором, по меньшей мере, один пропиленгликолевый эфир представляет собой пропиленгликолевый моно- или ди-эфир.

18. Способ по п. 16, в котором композиция также содержит одну или несколько органических кислот, выбираемых из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты и бензойной кислоты.

19. Способ по п. 16, в котором композиция дополнительно содержит, по меньшей мере, одну жирную кислоту.

20. Способ по п. 16, в котором композиция дополнительно содержит, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

21. Способ по п. 16, в котором композиция дополнительно содержит воду.

22. Способ по п. 16, в котором композиция представляет собой жидкий или сухой продукт.

23. Способ по п. 16, в котором композицию добавляют в корм для животных в количестве в интервале приблизительно от 0,5 до 10,0 кг/т корма.

24. Способ по п. 16, в котором композицию добавляют в корм в количестве в интервале приблизительно от 2,7 до 5,0 кг/т корма.

25. Кормовая добавка, содержащая, по меньшей мере, одну жирную кислоту, по меньшей мере, один пропиленгликолевый моно- или ди-эфир пропионовой кислоты или производные, и пропиленгликоль, где, по меньшей мере, одна жирная кислота и, по меньшей мере, один эфир присутствуют в количестве, эффективном для сдерживания или контроля роста плесени в корме, причем композиция является менее коррозионной, чем пропионовая кислота, и композиция имеет более низкое давление паров, чем пропионовая кислота.

26. Композиция для удержания влаги в корме для животных, содержащая смесь летучих жирных кислот и их пропиленгликолевых моно-и ди-эфиров и монопропиленгликоль.

27. Композиция по п. 25, дополнительно содержащая кислотный буфер.

28. Композиция по п. 25, в которой кислотный буфер представляет собой пропионат аммония.

29. Композиция по п. 25, дополнительно содержащая воду.

30. Добавка в корм для животных, содержащая:

по меньшей мере, один монопропиленгликолевый пропионат и/или дипропиленгликолевый пропионат в количестве в интервале приблизительно от 1 до 90%

масс.

по меньшей мере, одну органическую кислоту в количестве в интервале приблизительно от 1 до 50% масс.

по меньшей мере, одну соль карбоновой кислоты в количестве в интервале приблизительно от 5 до 40% масс., и

монопропиленгликоль в количестве в интервале приблизительно от 1 до 10% масс.

31. Добавка в корм для животных по п. 30, в которой, по меньшей мере, одну органическую кислоту выбирают из группы, состоящей из пропионовой кислоты, уксусной кислоты, сорбиновой кислоты и бензойной кислоты.

32. Добавка в корм для животных по п. 30, дополнительно содержащая, по меньшей мере, одну жирную кислоту.

33. Добавка в корм для животных по п. 30, дополнительно содержащая, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество.

34. Добавка в корм для животных по п. 30, в которой, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество присутствует в количестве в интервале приблизительно от 0,1 до 5% масс.

35. Добавка в корм для животных по п. 30, дополнительно содержащая воду в количестве в интервале приблизительно от 0,1 до 50% масс.

36. Добавка по п. 30, в котором соль карбоновой кислоты представляет собой пропионат аммония.

37. Добавка по п. 30, дополнительно содержащая воду.

38. Способ продления срока годности корма для животных или кормовых ингредиентов путем предотвращения загрязнения плесенью, включающий введение в указанный корм для животных или кормовые ингредиенты композиции, содержащей:

по меньшей мере, один монопропиленгликолевый пропионат и/или дипропиленгликолевый пропионат в количестве в интервале приблизительно от 1 до 90% масс.

по меньшей мере, одну органическую кислоту в количестве в интервале приблизительно от 1 до 50% масс.

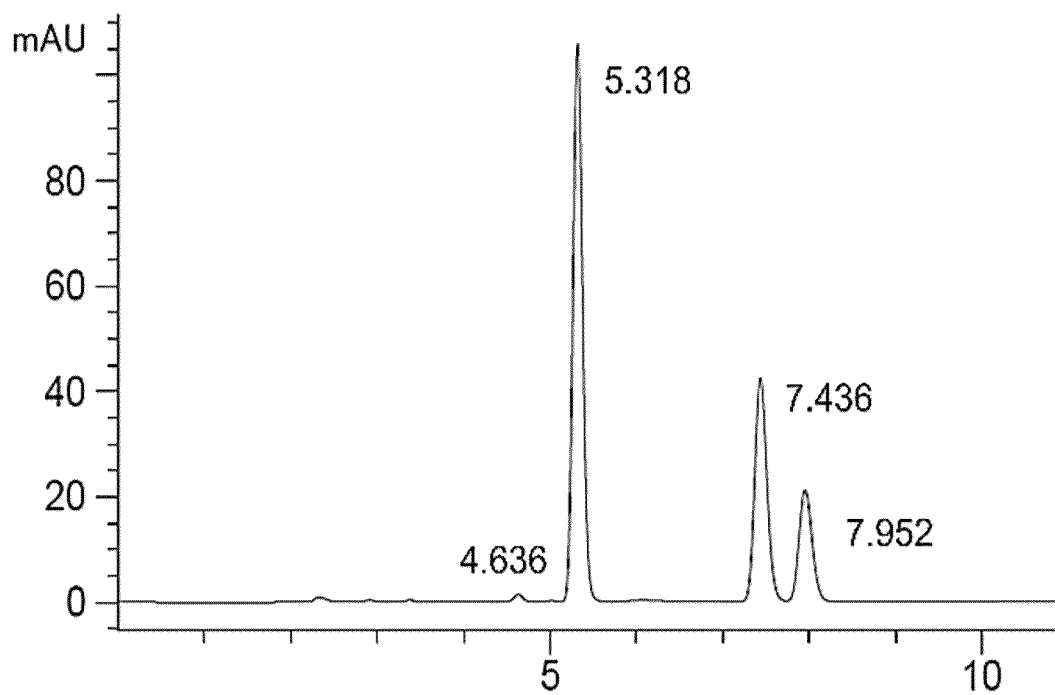
по меньшей мере, одну соль карбоновой кислоты в количестве в интервале приблизительно от 5 до 40% масс., и

монопропиленгликоль в количестве в интервале приблизительно от 1 до 10% масс.

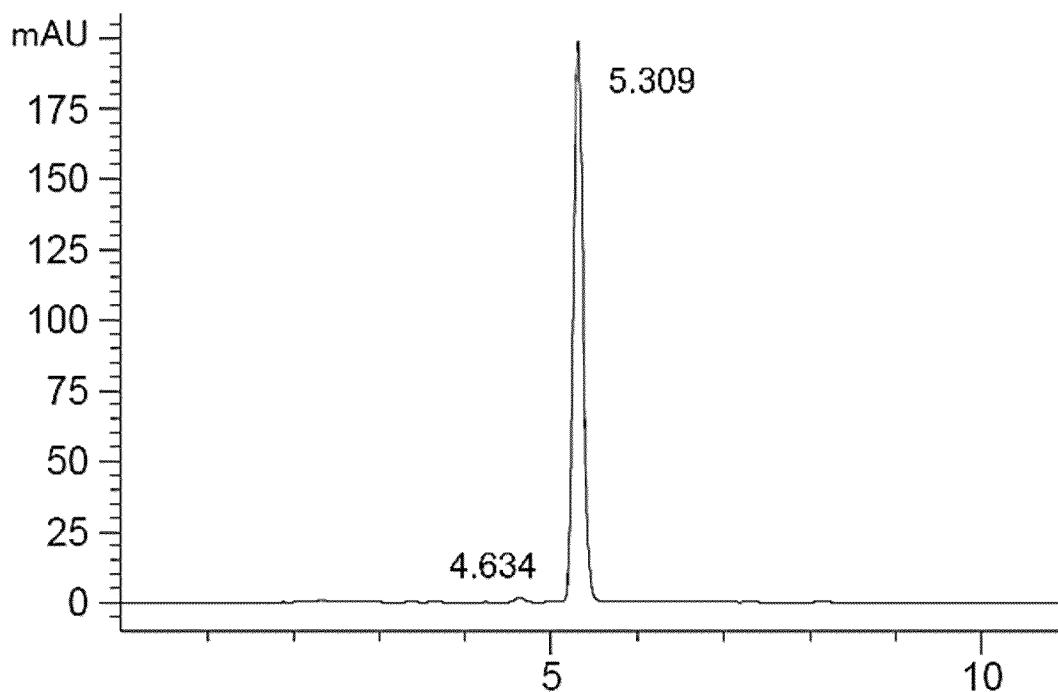
39. Способ по п. 38, в котором композицию вводят при норме, по меньшей мере, 1% масс.

40. Способ по п. 38, в котором композицию наносят путем распыления композиции на корм для животных или кормовые ингредиенты.

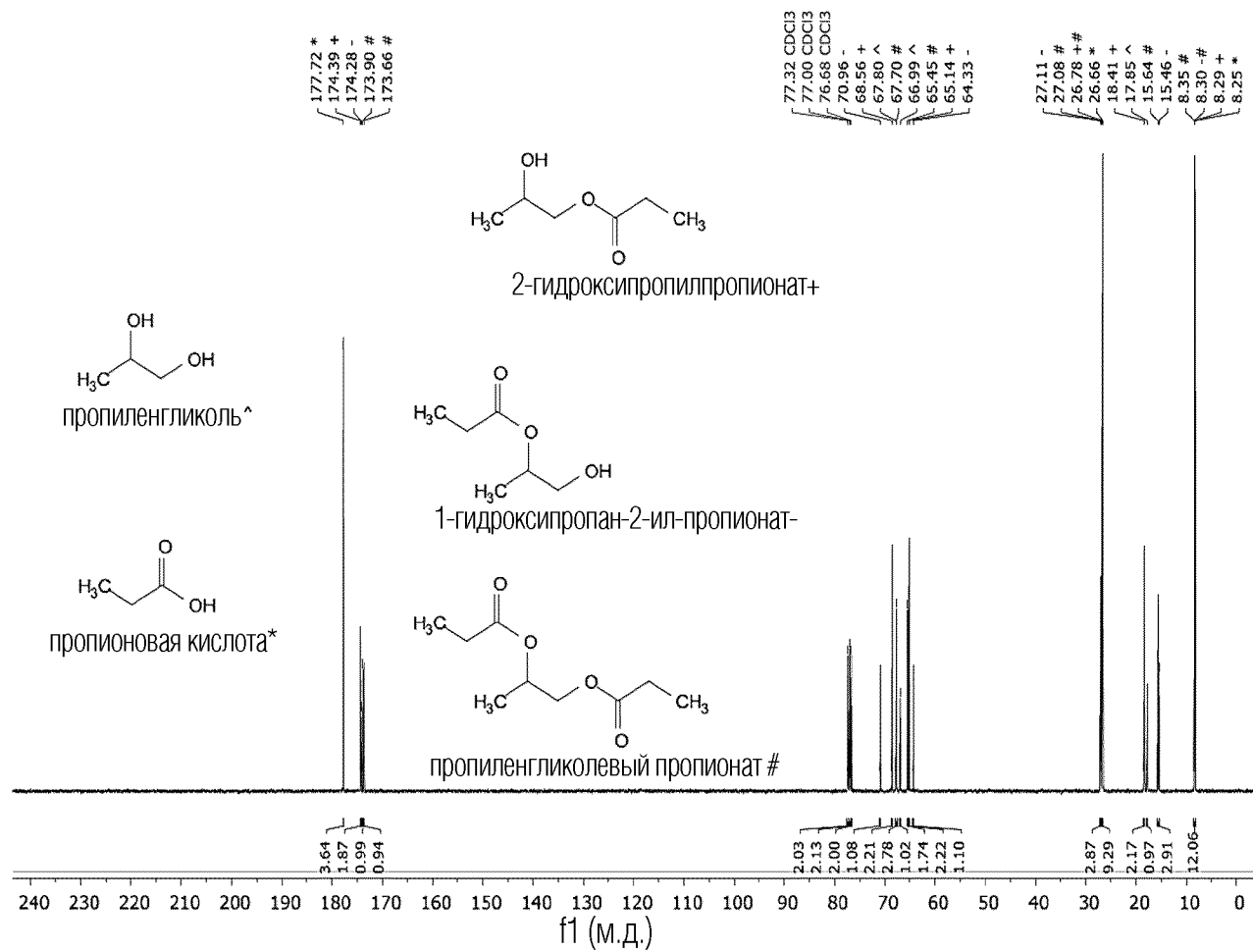
1/13



ФИГ. 1



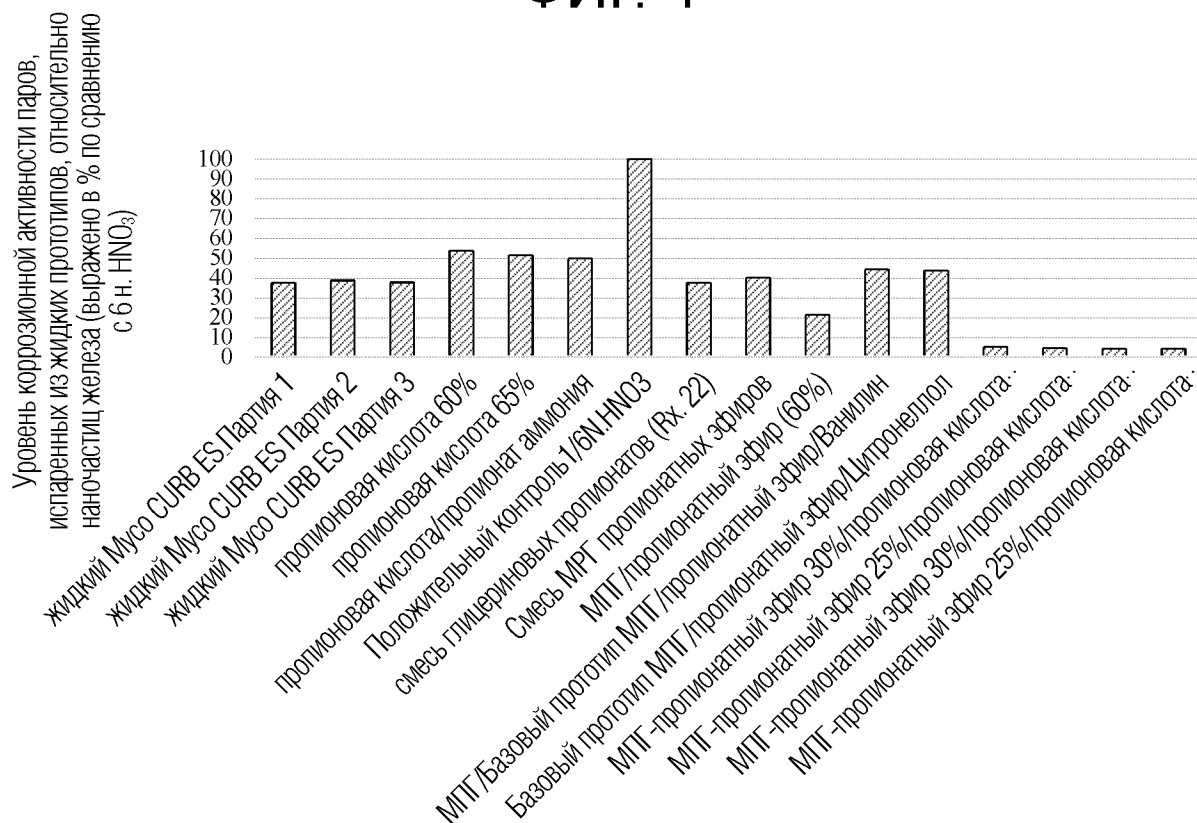
ФИГ. 2



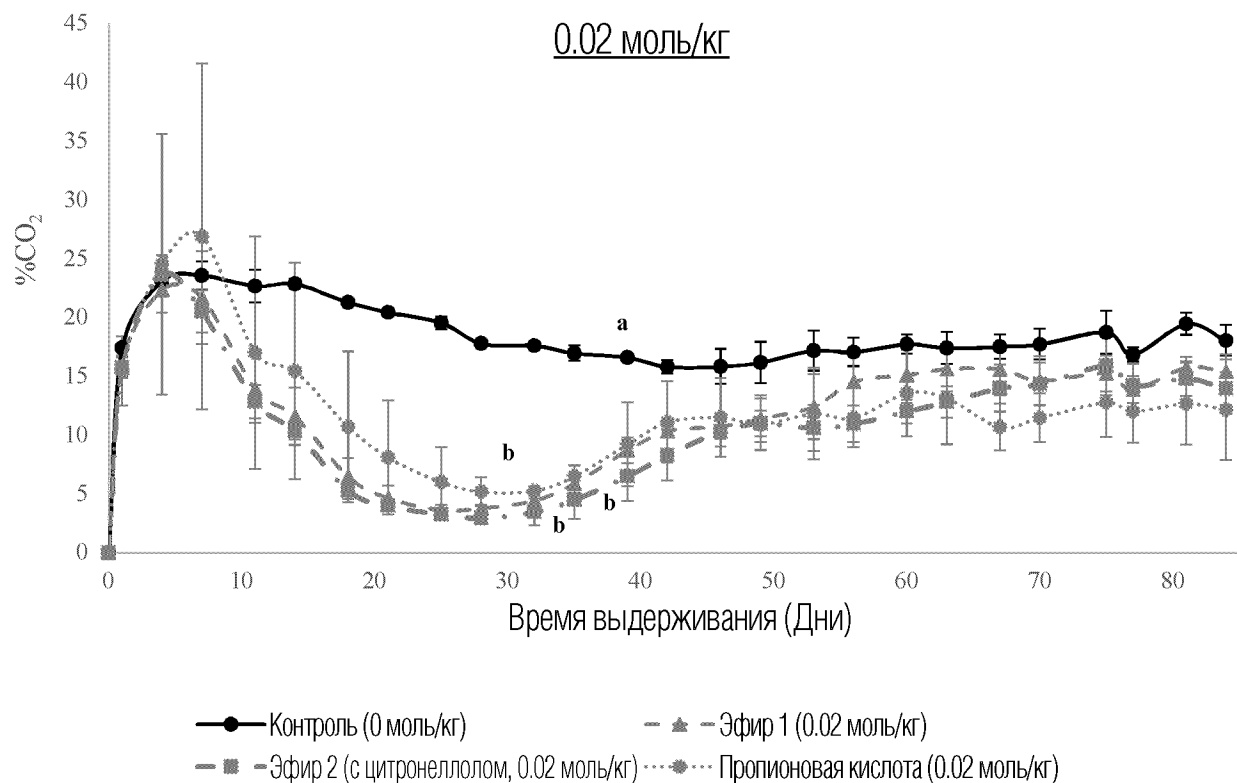
ФИГ. 3



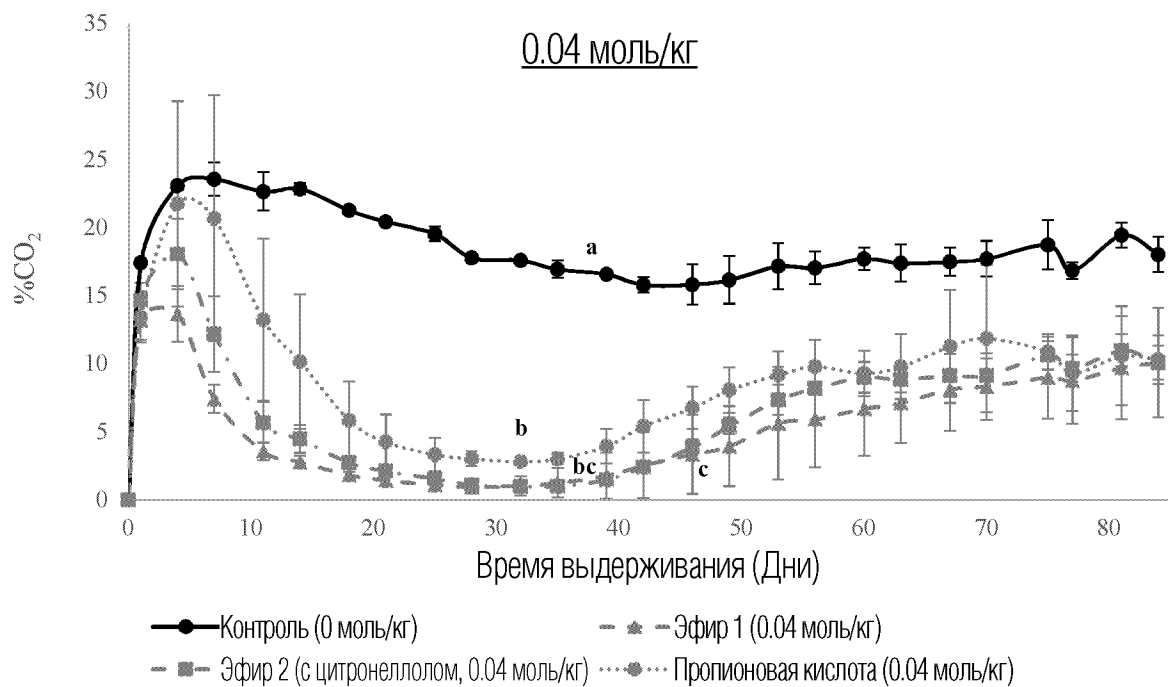
ФИГ. 4



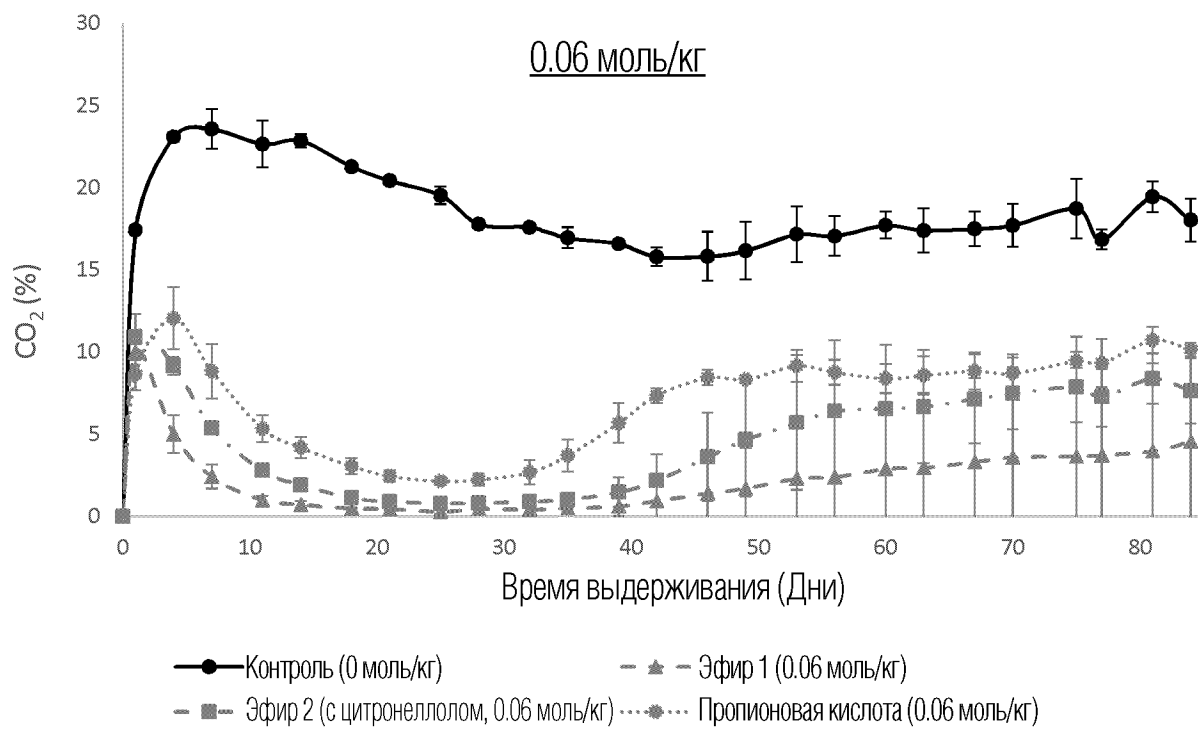
ФИГ. 5



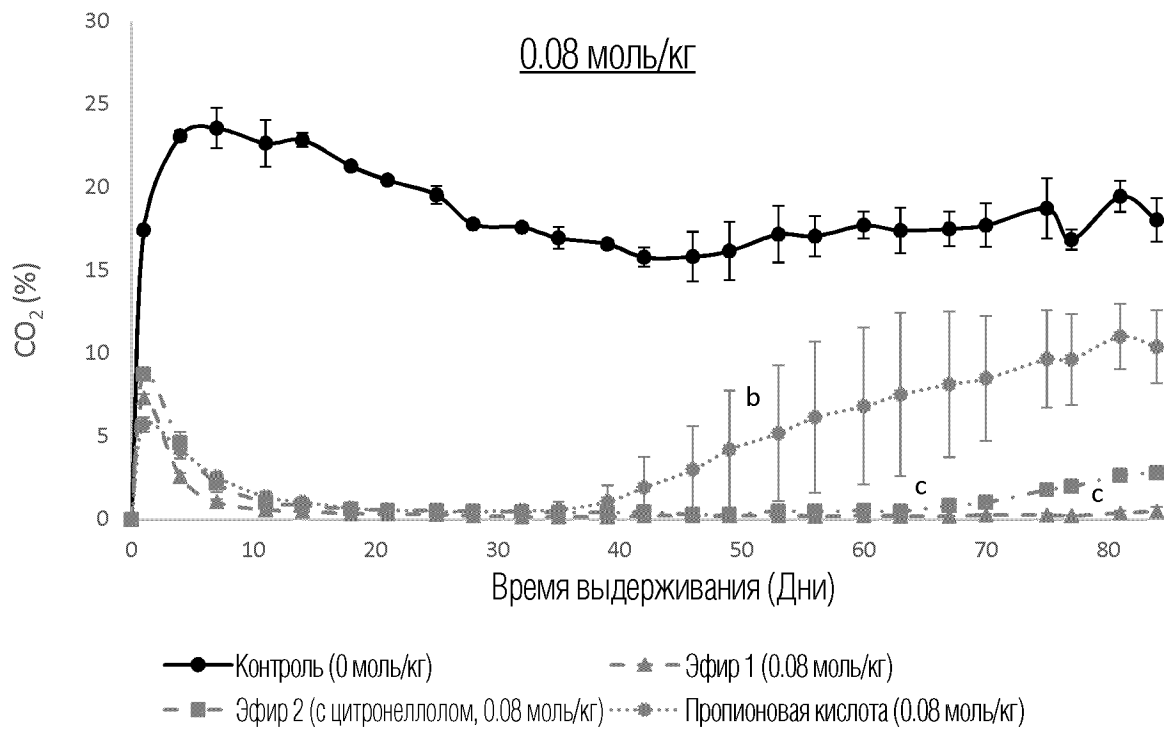
ФИГ. 6



ФИГ. 7

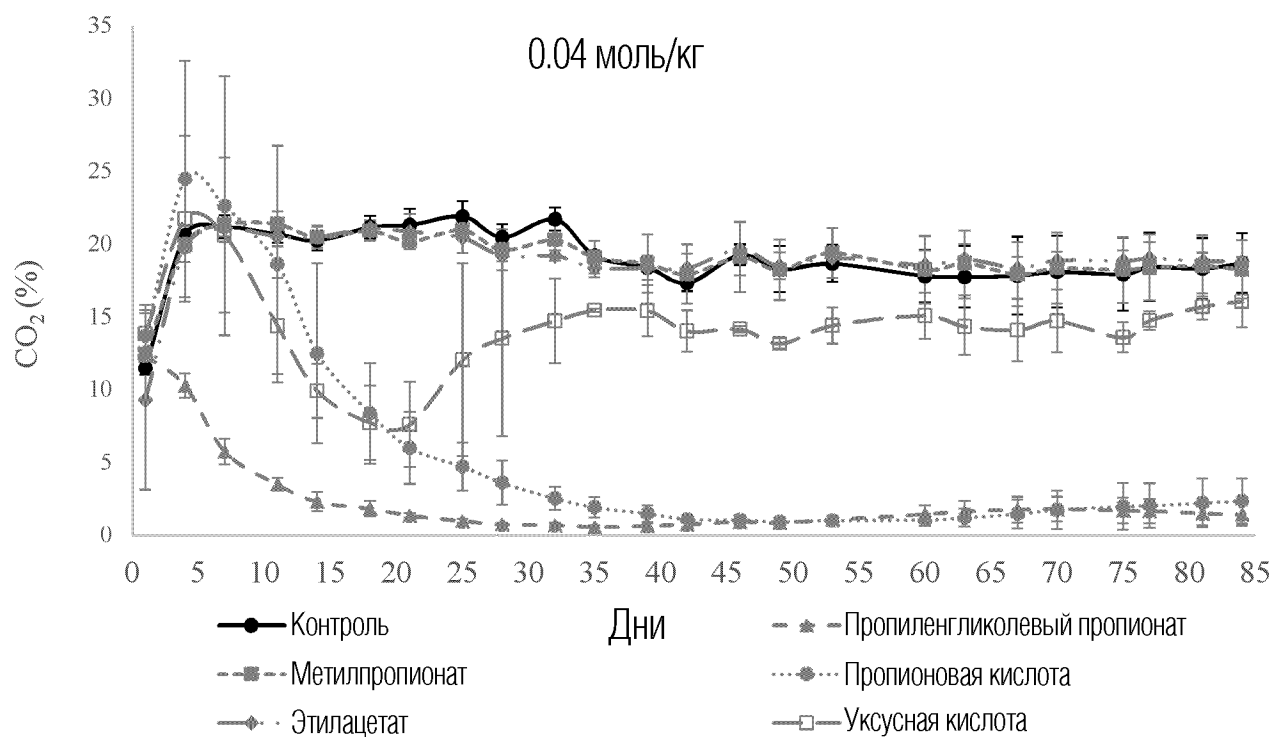


ФИГ. 8

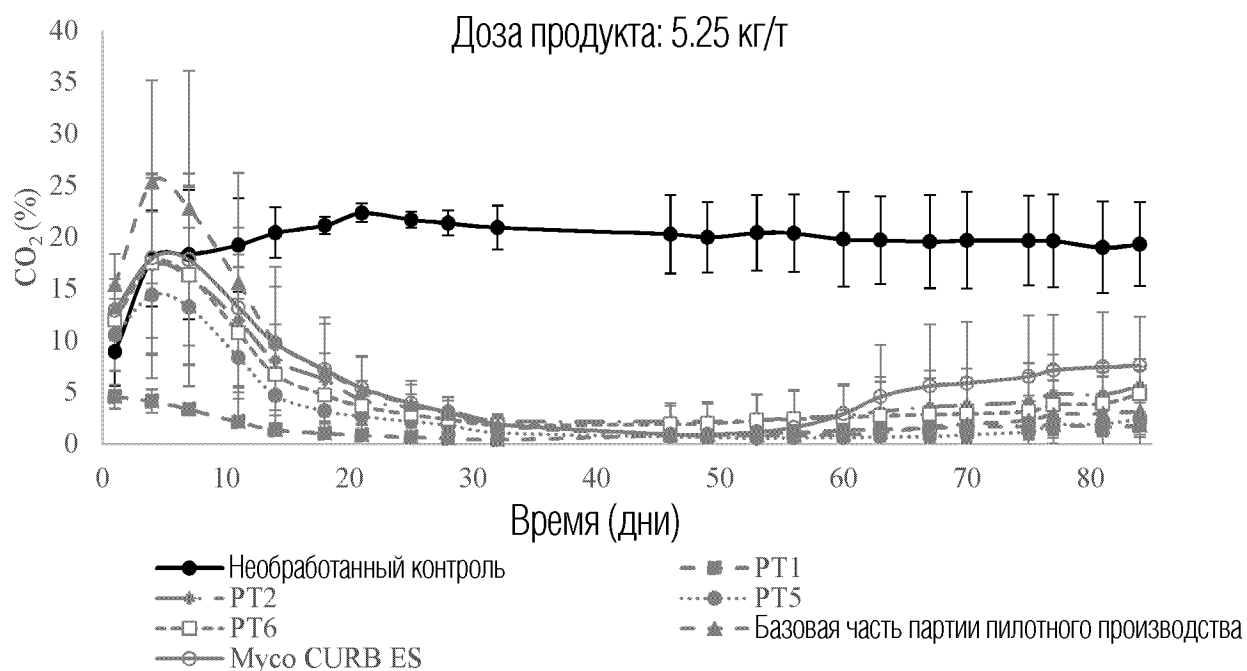


ФИГ. 9

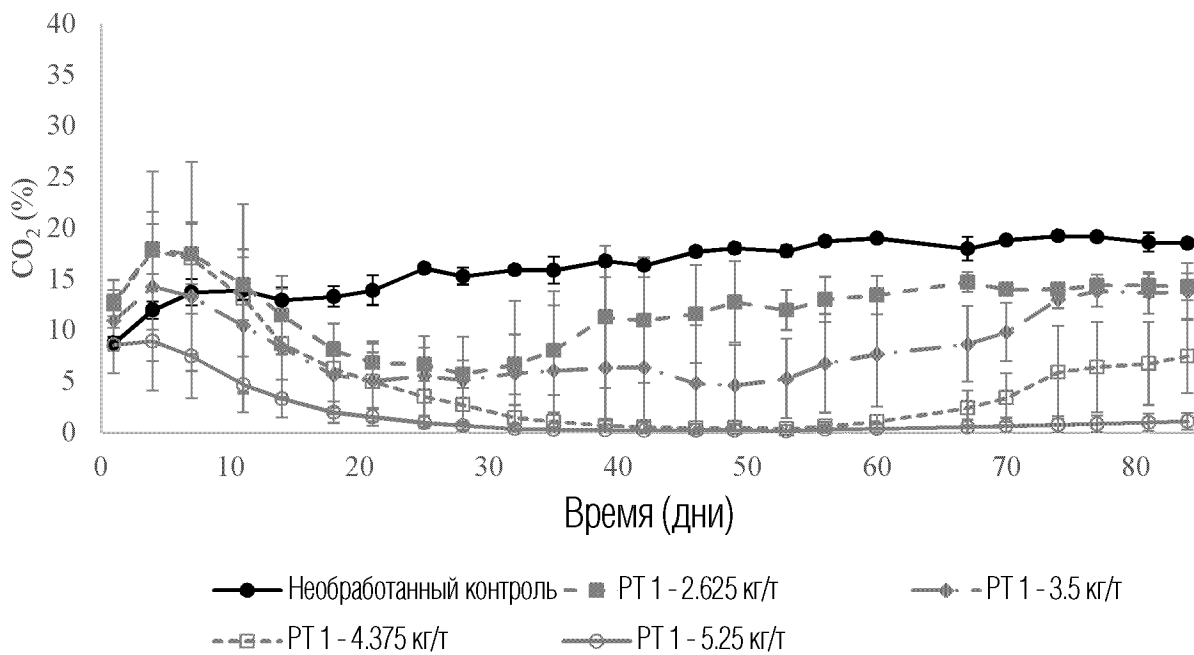
6/13



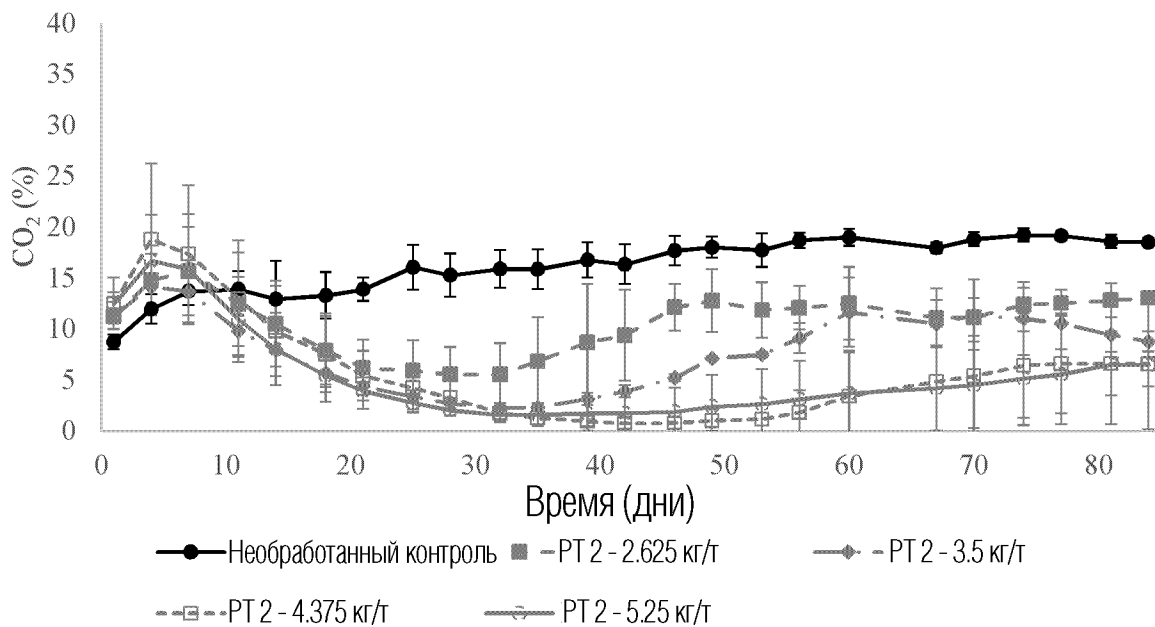
ФИГ. 10



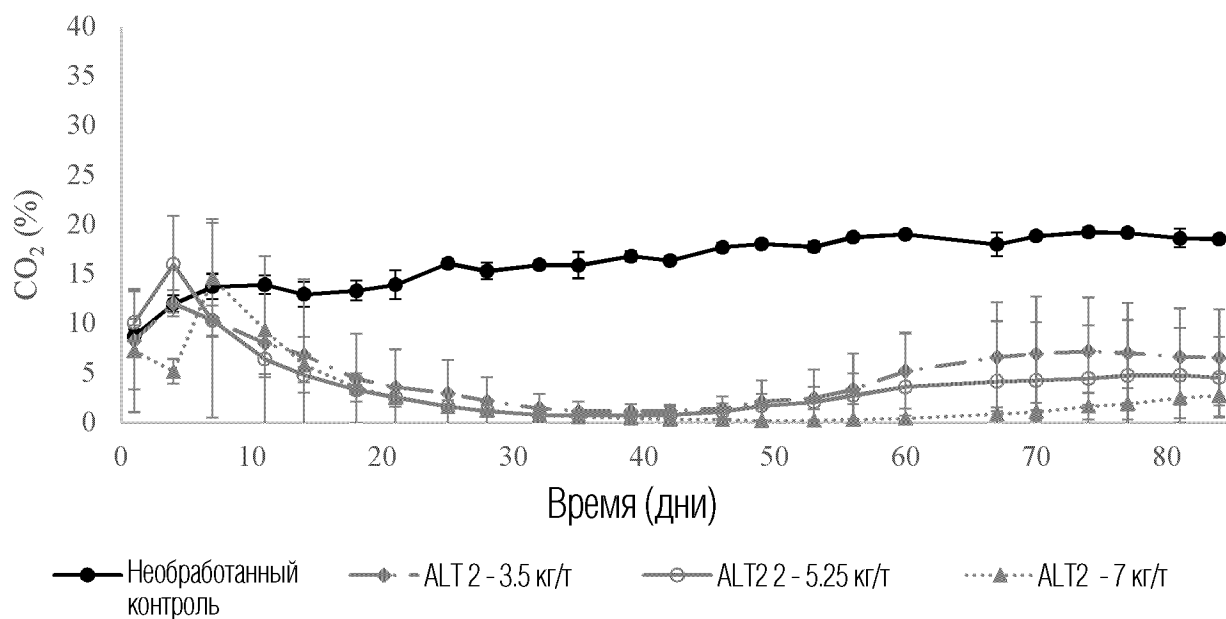
ФИГ. 11



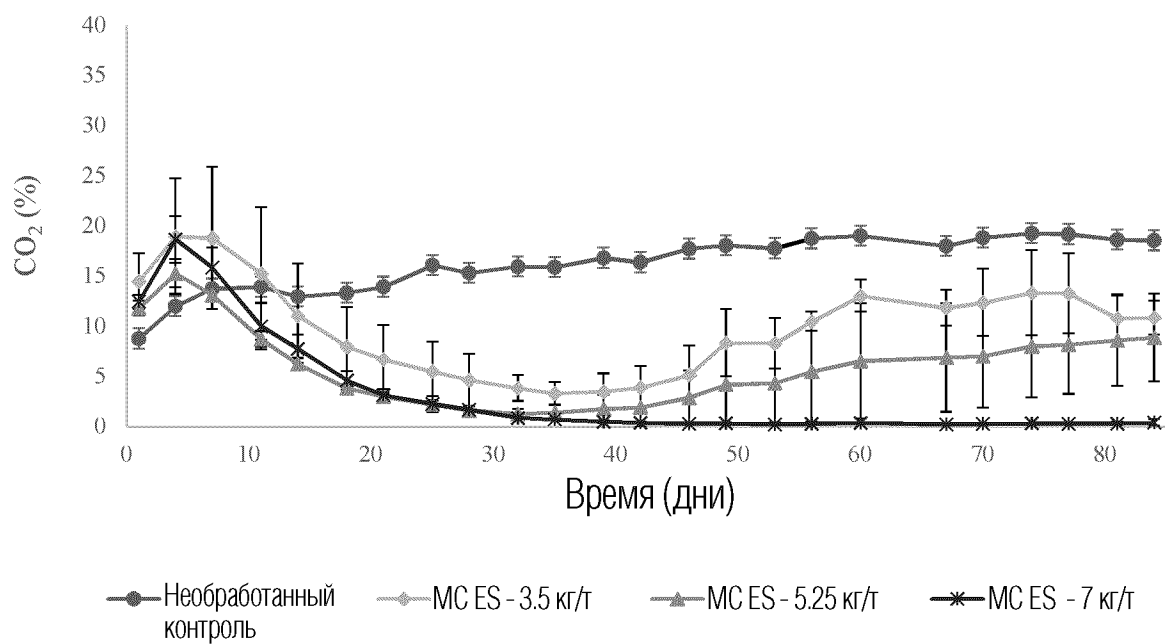
ФИГ. 12



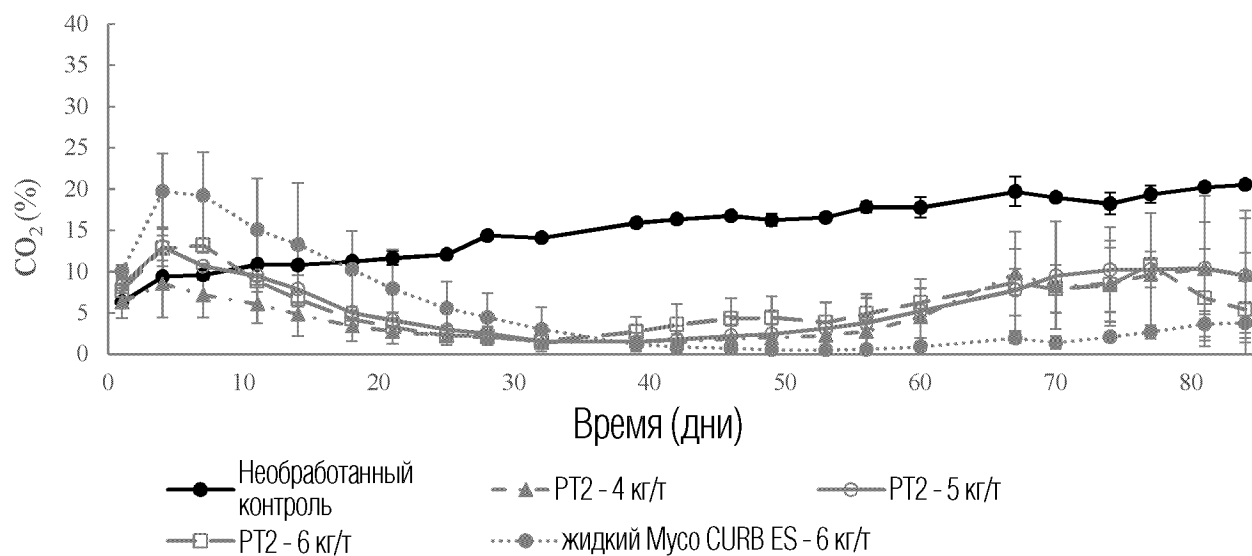
ФИГ. 13



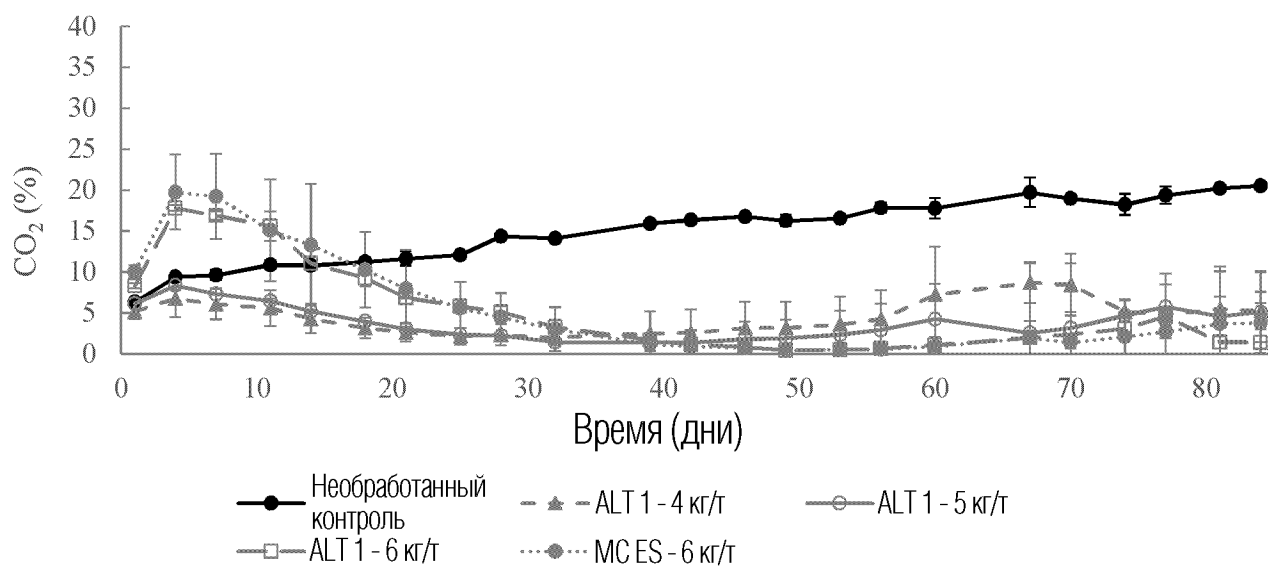
ФИГ. 14



ФИГ. 15

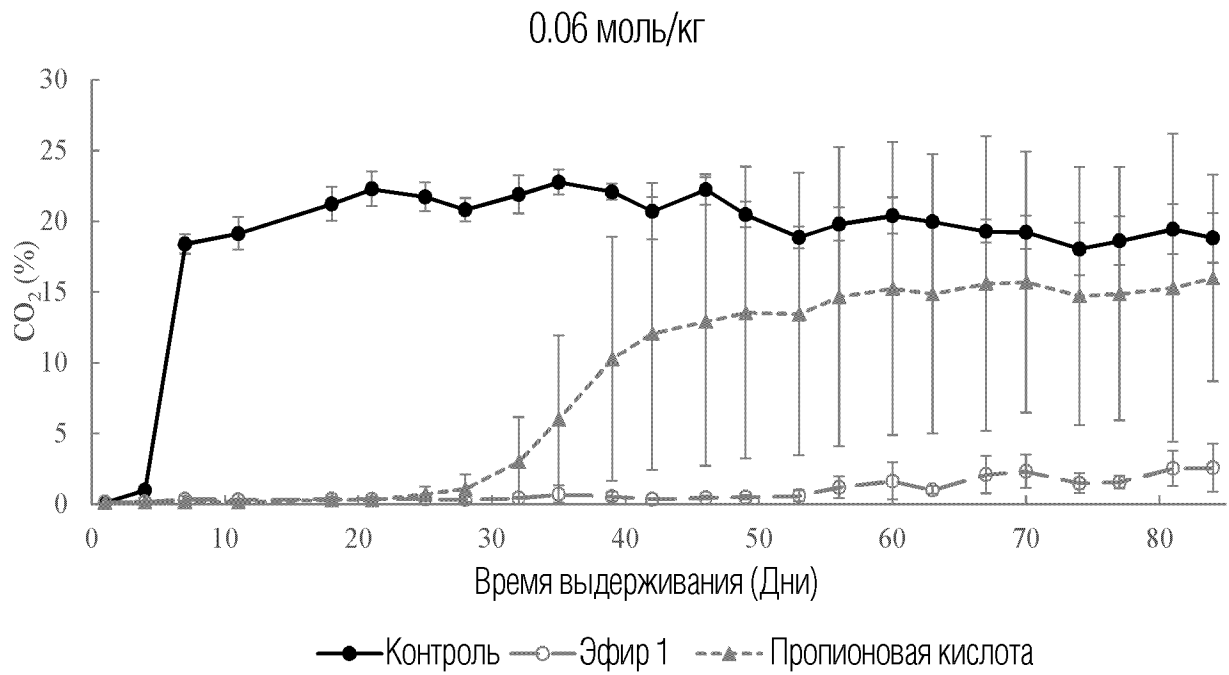


ФИГ. 16

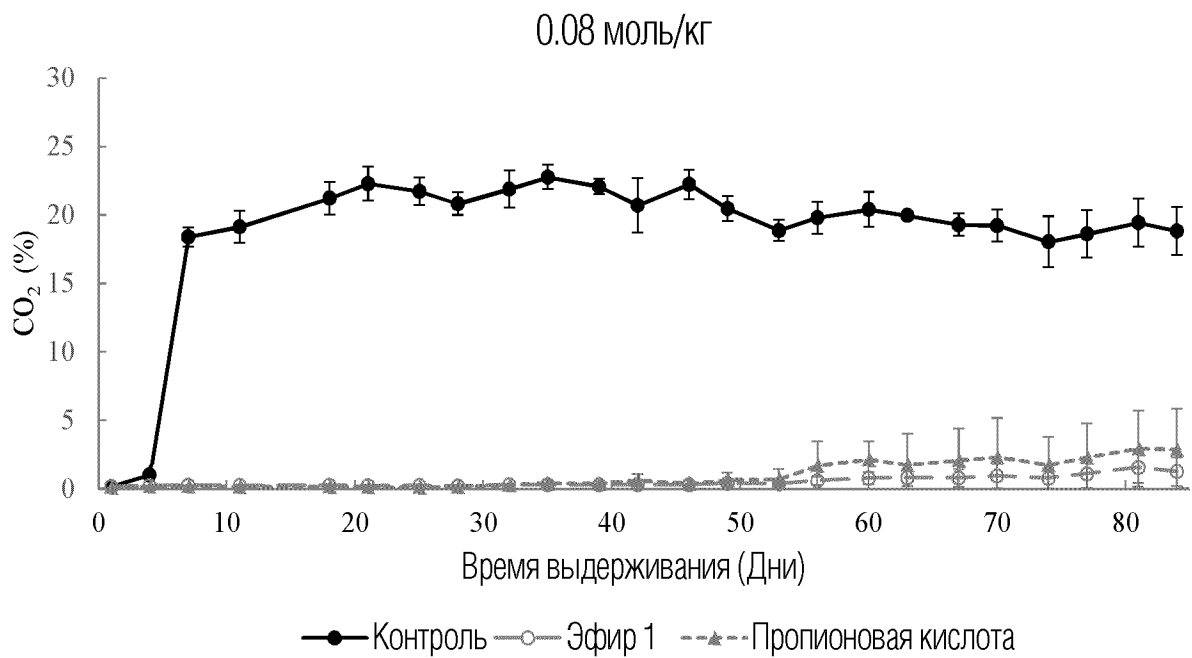


ФИГ. 17

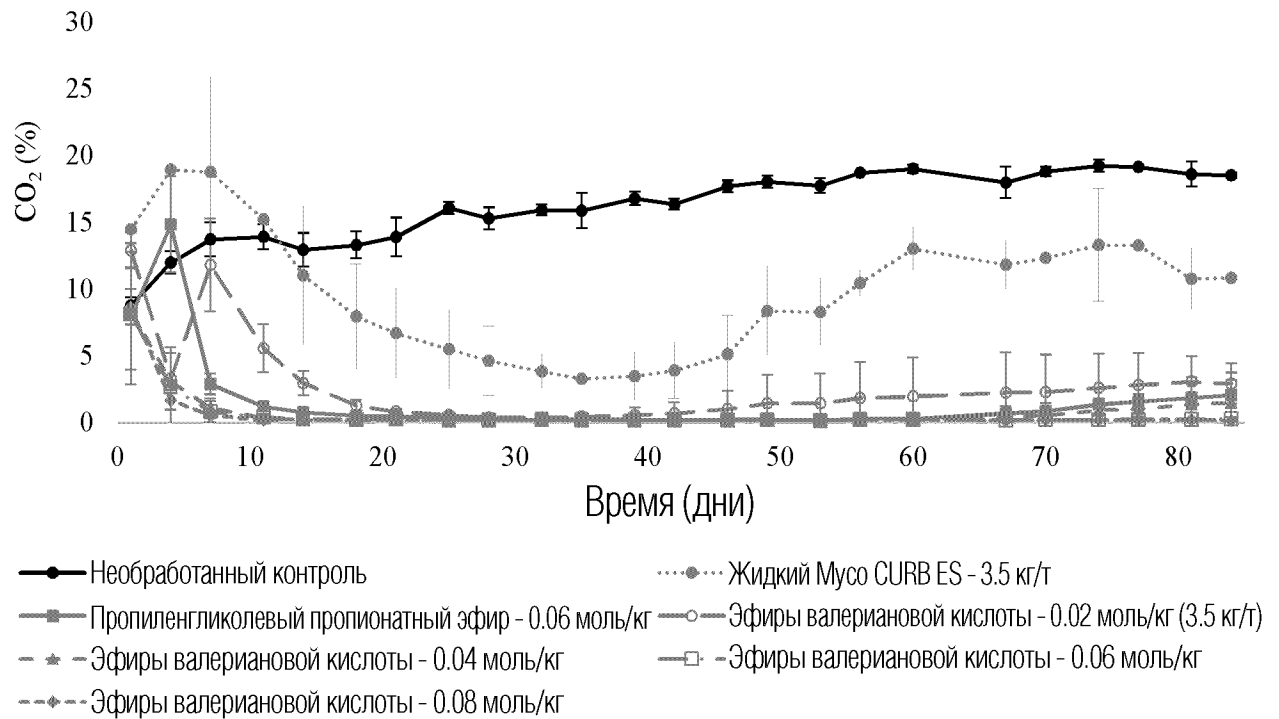
10/13



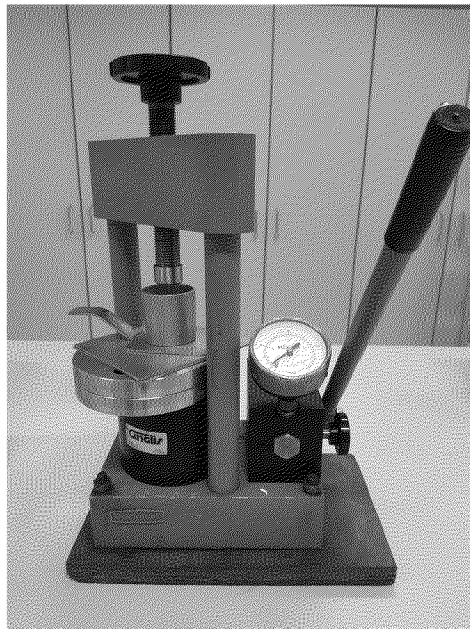
ФИГ. 18



ФИГ. 19



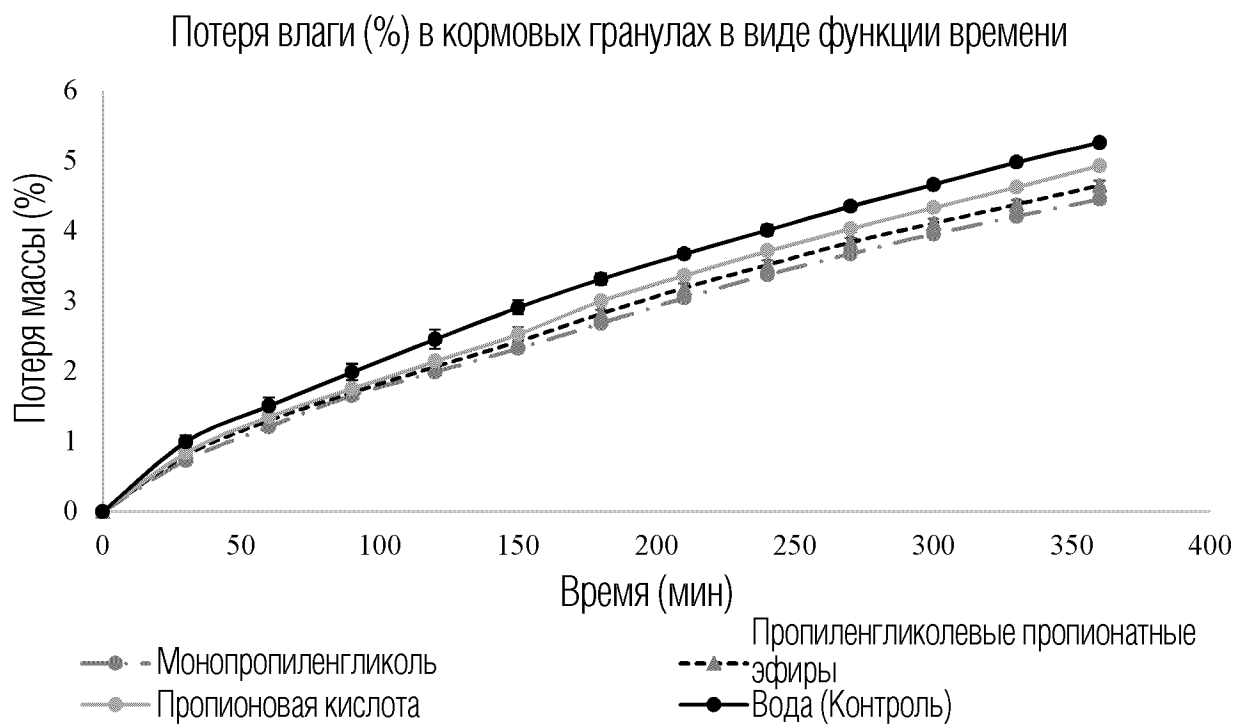
ФИГ. 20



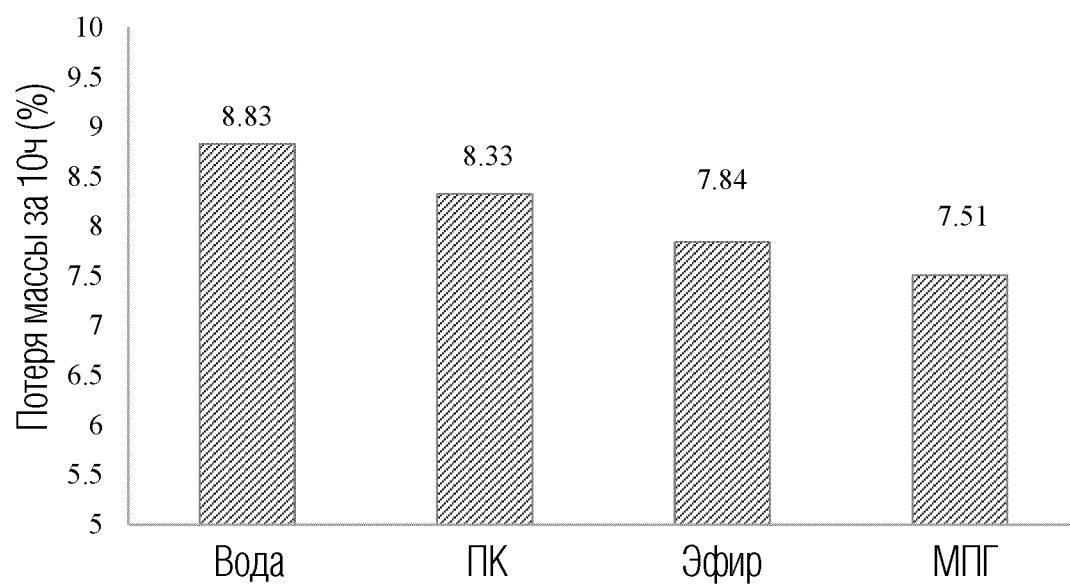
ФИГ. 21



ФИГ. 22



ФИГ. 23



ФИГ. 24