

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 260 573 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(51) Int Cl.7: **C11B 11/00**

(21) Anmeldenummer: **02010146.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Ulrich, Dieter**

51381 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: **25.05.2001 DE 10125431**

(54) **Verfahren zur Abtrennung von Coumafos aus Bienenwachs**

(57) Es wird ein Verfahren zur Abtrennung von Coumafos (O,O'-Diethyl-O"-(3-chlor-4-methyl-7-cumarinyl)-thio-phosphat) aus Bienenwachs durch Adsorption an Aktivkohle und anschließender Druckfiltration beschrieben.

EP 1 260 573 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Coumafos (O,O'-Diethyl-O"-(3-chlor-4-methyl-7-cumarinyl)-thiophosphat) aus Bienenwachs durch Adsorption an Aktivkohle und anschließender Druckfiltration.

[0002] Die Milbe *Varroa jacobsoni* verursacht die als Varroatose bekannte Parasitose der Honigbiene. Die Milbe parasitiert auf der adulten Biene und auf deren Brutstadien. Nach einer Latenzzeit von mehreren Jahren, in denen keine klinischen Erscheinungen beobachtet werden können, erfolgt innerhalb kurzer Zeit der Zusammenbruch der Völker. Eine frühzeitige Diagnose ist für eine erfolgreiche Therapie von entscheidender Bedeutung. Zur medikamentellen Diagnose und Therapie der Varroatose wurde von der Bayer AG in Zusammenarbeit mit dem Tierhygienischen Institut Freiburg Perizin® entwickelt. W. Ritter, Tierhygienisches Institut Freiburg; "Die Varroatose der Honigbiene, *Apis mellifera*, und ihre Bekämpfung mit Perizin®", Veterinär-Medizinische Nachrichten, Heft 1, S. 3; G. Elwert Universitäts- und Verlagsbuchhandlung Marburg-Lahn; 1986.

[0003] Bei der Behandlung eines von Milben befallenen Bienenvolkes mit Perizin verteilt sich der Wirkstoff Coumafos durch den gemeinsamen Stoffwechsel beim sozialen Futteraustausch im ganzen Bienenstock. Nach einer gewissen Wirkungszeit wird der Wirkstoff dann nach und nach biologisch abgebaut. Allerdings kann in das Wabenwachs gelangtes Coumafos dort eingeschlossen und konserviert werden. Bienenwachs durchläuft als Rohstoff für die sogenannten "Mittelwände", den Grundplatten auf denen die Bienen wieder neue Waben anlegen, einen ständigen Recycling-Prozess. Vorliegende Analysenergebnisse weisen darauf hin, dass sich eingeschlossenes Coumafos im Wachskreislauf auf über 20 ppm anreichert, während eine Beladung von 5 ppm bereits als nicht mehr akzeptabel angesehen wird. Darum ist es notwendig, den Wirkstoff an einer noch zu ermittelnden Stelle des Kreislaufs zwischen Imker und Mittelwand-Hersteller auszuschleusen, indem er aus dem Wachs isoliert und entsorgt wird.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Coumafos aus Bienenwachs durch Adsorption an Aktivkohle und anschließender Druckfiltration durch:

- a) Schmelzen des Bienenwachses,
- b) Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle in einer Menge von mindestens 5 g pro Liter flüssigen Wachses,
- c) Herstellen einer homogenen Suspension aus dem Gemisch,
- d) Verweilen der Suspension über eine bestimmte Kontaktzeit,
- e) Filtrieren der Suspension in einem Druckfilter bei einer Druckdifferenz am Filtermedium von mindestens 1 bar.

[0005] In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Aktivkohle vor der Filtration mindestens 5 min mit dem Bienenwachs in Kontakt gebracht.

[0006] Es ist vorteilhaft, wenn die Druckdifferenz bei der Filtration 4 bis 6 bar beträgt. Aufgrund der geringen Feststoffkonzentration und der vergleichsweise geringen Korngröße der Partikel, kann bei der vorliegenden Filtrationsaufgabe von einer Klärfiltration gesprochen werden. Geeignete Druckfilter, die ausreichend große Filterflächen bieten, sind beispielsweise der Tellerdruckfilter oder der Kerzenfilter. Beides sind geschlossene, diskontinuierliche Apparate zur Klärfiltration mit einstellbarer Druckdifferenz und automatischer Kuchenabreinigung. Durch die kompakte Anordnung der tellerförmigen bzw. kerzenförmigen Filterelemente im Inneren der Druckfilter können Filterflächen bis über 100 m² realisiert werden. Derartige Druckfilter sind beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, WILEY-VCH, Electronic Release 2001; Filtration, 8. Filtration Equipment, 8.3 Candle Filters and 8.5 Disk Filters.

[0007] Die Menge an Aktivkohle beträgt vorzugsweise 20 bis 50 g pro Liter flüssigen Wachses. Die eingesetzte Aktivkohle soll dabei eine möglichst hohe Adsorptionskapazität und möglichst gute Filtrationseigenschaften besitzen. Adsorptionskapazität und Filtrationseigenschaften der Aktivkohle werden während der Herstellung durch die Art der Aktivierung bzw. die Formulierung eingestellt. Als geeignet besonders hat sich die Aktivkohle CA 1® vom Hersteller Norit erwiesen.

[0008] Die Kontaktzeit zwischen Aktivkohle und Bienenwachs beträgt bevorzugt 30 bis 90 min.

[0009] In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Suspension während der Kontaktzeit gerührt, um ein Absetzen der Aktivkohle am Behälterboden zu vermeiden. Ein Ausflocken der Aktivkohle würde zu einer Entmischung von Aktivkohle und Bienenwachs führen. Es ist zu erwarten, dass aufgrund der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Wirkstoff und Adsorptionsmedium bei einer inhomogenen Verteilung der Aktivkohle in der Suspension im Vergleich zu einer homogenen Verteilung bei gleicher Aktivkohlemenge, eine geringere Menge Coumafos adsorbiert werden kann.

[0010] Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Coumafos effektiv aus Bienenwachs abgetrennt.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0011] Die Abtrennung von Coumafos aus Bienenwachs kann im technischen Maßstab beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

- a) Schmelzen von 2000 kg Bienenwachs in einen beheizten Rührkessel mit einem Nennvolumen von 4 m³ bei einer Temperatur von 80°C.

- b) Zugabe von 100 kg Aktivkohle unter Rühren.
 c) Anschließend 1 h Nachrühren bei einer Temperatur von 80°C.
 d) Danach filtrieren der Suspension bei einem Filtrationsdruck von 4 bis 6 bar. Als Filterapparat kann ein beheizter Tellerdruckfilter mit automatischer Kuchenabreinigung zum Einsatz kommen. Zur Reinigung von 2000 kg Wachs genügt ein Apparat mit etwa 10 m² Filterfläche.

[0012] Die gesamte Zykluszeit zur diskontinuierlichen Verarbeitung von 2000 kg Wachs liegt bei etwa 4 h, so dass sich ein Anlagendurchsatz von ca. 500 kg/h ergibt. Pro Tonne aufgearbeitetes Wachs fallen Reststoffe in der Größenordnung von 100 kg an, die entsorgt werden müssen. Aufgrund des hohen Heizwertes des Filterkuchens, ist die Verbrennung der Reststoffe eine sinnvolle Entsorgungsmöglichkeit.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0013] Laborversuch zur Abtrennung von Coumafes aus Bienenwachs.

[0014] Zunächst wurden 2000 ml Bienenwachs im Wasserbad bei einer Temperatur von 80°C verflüssigt. Die Dichte des Waxes betrug bei 80°C und Umgebungsdruck $p = 0,824 \text{ kg/m}^3$ und die dynamische Viskosität $\eta = 14 \text{ mPas}$. Danach wurden dem flüssigen Wachs 50 g/l pulverförmige Aktivkohle vom Typ CA 1® des Herstellers Norit beigegeben und 60 min Kontaktzeit bei 80°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension in einem beheizten Labordruckfilter mit einer Filterfläche von 100 cm² bei einem Filtrationsdruck von 5,75 bar filtriert. Die Filtrationszeit betrug 8 min und die anschließende Zeit für mechanisches Entfeuchten, wobei der Filterkuchen mit Druckluft durchströmt wurde, betrug weitere 10 min. Die Kuchenhöhe bei Versuchsende betrug 30 mm und das Gewicht des Filterkuchens 207,7 g. Es wurde eine Abreicherung des Wirkstoffs von ca. 20 ppm auf weniger als 1 ppm erreicht.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0015] Bei der Verwendung von aktivkohlehaltigen Filterschichten zur Filtration vom Coumafes aus Bienenwachs an Stelle einer Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle konnte keine Abreicherung des Wirkstoffs bezogen auf den Ausgangswert von ca. 20 ppm beobachtet werden. Der Aktivkohlegehalt der verwendeten Filterschicht betrug herstellungsbedingt 1,4 g und es wurden 1500 ml. Bienenwachs in ca. 3 h filtriert. Die Verwendung von aktivkohlehaltigen Filterschichten führt nicht zur Abtrennung von Coumafes aus Bienenwachs.

Beispiel 4

[0016] Durch Zugabe von 2 g/l pulverförmiger Aktivkohle zum Flüssigen Bienenwachs und anschließender

Filtration wurde keine messbare Verringerung des Coumafesgehalts von ca. 20 ppm erreicht.

Erfindungsgemäßes Beispiel:

[0017] Erst durch eine Zugabe von mindestens 20 g/l Aktivkohle zum flüssigen Bienenwachs konnte der Coumafesgehalt auf weniger als 5 ppm reduziert werden.

Beispiel 5

[0018] Reihenversuche bei variiertter Kontaktzeit zwischen Aktivkohle und Bienenwachs zwischen 15 und 120 min haben gezeigt, dass sich die Abreicherung von Coumafes durch eine längere Kontaktzeit erheblich verbessern lässt. Nach etwa 60 min schwächt sich dieser Effekt aber langsam ab, so dass ab einer Kontaktzeit von 120 min nur noch mit geringen Verbesserungen in der Abtrennung zu rechnen ist.

Erfindungsgemäßes Beispiel:

[0019] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit einer Kontaktzeit von 15 min. Durch eine Erhöhung der Verweilzeit von 15 min auf 60 min konnte eine weitere Abreicherung von ca. 5 ppm auf unter 1 ppm erzielt werden.. Unmittelbares Filtrieren der Suspension nach kurzem Verteilen der Pulverkohle bringt dagegen eine kaum messbare Verringerung des Coumafesgehalts von ca. 20 ppm im Bienenwachs.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Coumafes (O,O'-Diethyl-O''-(3-chlor-4-methyl-7-cumarinyl)-thiophosphat) aus Bienenwachs durch Adsorption an Aktivkohle und anschließender Druckfiltration durch:
 - a) Schmelzen des Bienenwachses,
 - b) Zugeben von pulverförmiger Aktivkohle in einer Menge von mindestens 5 g pro Liter flüssigen Waxes,
 - c) Herstellen einer homogenen Suspension aus dem Gemisch,
 - d) Verweilen der Suspension über eine bestimmte Kontaktzeit,
 - e) Filtrieren der Suspension in einem Druckfilter bei einer Druckdifferenz am Filtermedium von mindestens 1 bar.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktivkohle vor der Filtration mindestens 5 Minuten mit dem flüssigen Bienenwachs in Kontakt gebracht wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kontaktzeit von Aktivkohle und Bienenwachs 30 bis 60 min beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckdifferenz am Filtermedium 4 bis 6 bar beträgt. 5
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Aktivkohle 20 bis 50 g pro Liter flüssigen Wachses beträgt. 10
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Suspension während der Kontaktzeit von Aktivkohle und Bienenwachs gerührt wird. 15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 0146

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) -& JP 11 061176 A (NOGYO KYODO KUMIAI CHUOKAI), 5. März 1999 (1999-03-05) * Zusammenfassung *	1	C11B11/00
A	GB 671 113 A (NICHOLAS WEISER) 30. April 1952 (1952-04-30) * Beispiel II * * Ansprüche 1,3,6 *	1	
A	GB 665 157 A (JOHN JAY NAUGLE) 16. Januar 1952 (1952-01-16) * Seite 1, Zeile 69 - Zeile 88 * * Seite 2, Zeile 62 - Zeile 74 *	1	
A	S. ZIMMERMANN ET AL.: "Bestimmung von Brompropylat, 4,4'-Dibrombenzophenon, Coumaphos und Fluvalinat in Bienenwachs" DEUTSCHE LEBENSMITTEL-RUNDSCHAU, Bd. 89, Nr. 11, 1993, Seiten 341-343, XP008006950 STUTTGART, DE * das ganze Dokument *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11B
A	J. KOCHANSKY ET AL.: "Comparison of the transfer of coumaphos from beeswax into syrup and honey" APIDOLOGIE, Bd. 32, Nr. 2, 2001, Seiten 119-125, XP008006961 ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INSTITUTE FUER BIENENFORSCHUNG, CELLE, DE ISSN: 0044-8435 * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. August 2002	Prüfer Dekeirel, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 0146

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11061176 A	05-03-1999	KR 239179 B1 CN 1208072 A , B	15-01-2000 17-02-1999
GB 671113 A	30-04-1952	KEINE	
GB 665157 A	16-01-1952	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82