

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 260 573 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.09.2004 Patentblatt 2004/39

(51) Int Cl.7: **C11B 11/00**, B01D 15/00,
C07B 63/00, C07C 7/12,
C07C 27/26, C11B 3/10

(21) Anmeldenummer: **02010146.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.2002**

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

Method for separating Coumafos from beeswax

Procédé d'élimination de Coumaphos de la cire d'abeille

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(73) Patentinhaber: **Bayer Technology Services GmbH
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Ulrich, Dieter
51381 Leverkusen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

GB-A- 665 157 GB-A- 671 113

- **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)
- **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**
- **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**

EP 1 260 573 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 variiert 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. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Aktivkohle 20 bis 50 g pro Liter flüssigen Wachses beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Suspension während der Kontaktzeit von Aktivkohle und Bienenwachs gerührt wird.

Claims

1. Process for the separation of coumafos (O,O'-diethyl O''-(3-chloro-4-methyl-7-coumarinyl) thiophosphate) from beeswax by adsorption onto active charcoal and subsequent pressure filtration, wherein:
 - a) the beeswax is melted,
 - b) pulverulent active charcoal is added in an amount of at least 5 g per litre of liquid wax,
 - c) a homogeneous suspension is prepared from the mixture,
 - d) the suspension is left to stand for a certain contact time, and
 - e) the suspension is filtered in a pressure filter under a pressure difference at the filter medium of at least 1 bar.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the active charcoal is brought into contact with the liquid beeswax for at least 5 minutes before filtration.
3. Process according to Claim 2, **characterized in that** the contact time between active charcoal and beeswax is 30 to 60 min.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the pressure difference at the filter medium is 4 to 6 bar.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the amount of active charcoal is 20 to 50 g per litre of liquid wax.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the suspension is stirred during the contact time between active charcoal and beeswax.

Revendications

1. Procédé pour la séparation de Coumafos (O,O'-diéthyl-O''-(3-chloro-4-méthyl-7-cumarinyl)-thiophosphate à partir de cire d'abeilles par adsorption sur du charbon actif et filtration sous pression subéquente par :
 - a) fusion de la cire d'abeilles,
 - b) addition de charbon actif en forme de poudre dans une quantité d'au moins 5 g par litre de cire liquide,
 - c) préparation d'une suspension homogène à partir du mélange,
 - d) mise au repos de la suspension pendant une certaine durée de contact,
 - e) filtration de la suspension dans un filtre sous pression pour une différence de pression sur le milieu de filtration d'au moins 1 bar.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le charbon actif est mis en contact avant la filtration au moins 5 min avec la cire d'abeilles liquide.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la durée de contact du charbon actif et la cire d'abeilles est compris entre 30 et 60 min.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la différence de pression sur le milieu de filtration est comprise entre 4 et 6 bar.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce la quantité de charbon actif est de 20 à 50 g par litre de cire liquide.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la suspension est agitée pendant la durée de contact du charbon actif et de la cire d'abeilles.