

(19)



(11)

EP 2 933 322 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.10.2015 Patentblatt 2015/43

(51) Int Cl.:
C11B 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15000877.9**

(22) Anmeldetag: **25.03.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

- **Schlüter, Marc**
22339 Hamburg (DE)
- **Nagomy, Nicolai**
22949 Ammersbek (DE)
- **Huntenburg, Ulrich**
22395 Hamburg (DE)
- **Peleikis, Karl-Heinz**
22946 Trittau (DE)

(30) Priorität: **14.04.2014 DE 102014005404**

(74) Vertreter: **Emmel, Thomas**
Meissner Bolte & Partner GbR
Beselerstraße 6
DE-22607 Hamburg (DE)

(71) Anmelder: **Kahl GmbH & Co. KG**
22846 Trittau (DE)

(72) Erfinder:
• **Richter, Ulrich**
23795 Bad Segeberg (DE)

(54) VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON TIERISCHEN UND PFLANZLICHEN WACHSEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von tierischen und pflanzlichen Wachsen, bei dem das Wachs in flüssigem Zustand mit einem auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Wachses erwärmten polaren Lösungsmittel für einen de-

finierten Zeitraum vermischt wird, dann die Mischung soweit abgekühlt wird, dass das Wachs sich verfestigt, während das Lösungsmittel flüssig bleibt, und dann das Lösungsmittel entfernt wird.

EP 2 933 322 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufbereitung von tierischen und pflanzlichen Wachsen.

[0002] Typische tierische Wachse sind z.B. Bienenwachs oder Wollwachs; unter den pflanzlichen Wachsen finden sich z.B. Zuckerrohrwachs, Reiswachs, Carnaubawachs oder Candelillawachs, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0003] Wachse finden sich in einer Vielzahl von unterschiedlichen Produkten. Insbesondere bei pharmazeutischen Produkten ist es erforderlich und bei kosmetischen Produkten zumindest erwünscht, dass die dort verarbeiteten Wachse die in der Pharmakopöe festgelegten Kriterien erfüllen, d.h. möglichst keine schädlichen Fremdstoffe enthalten.

[0004] Ein wesentliches Problem in Bezug auf die Wachsreinheit stellt der Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln wie Pflanzenschutzmitteln oder Insektiziden dar. In sensiblen Produkten wird daher zumeist pflanzliches bzw. tierisches Wachs verwendet, das aus Gegenden stammt, in denen keine Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

[0005] Diese Strategie ist aber zunehmend schwieriger umzusetzen. Insbesondere der weltweite Vormarsch unterschiedlicher Schädlinge, wie z.B. der für das Bienensterben mitverantwortlichen Varroa-Milbe, macht einen flächendeckenden Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln erforderlich, der auch vor bislang unberührten Gebieten nicht halt macht oder halt machen wird. Man muss daher damit leben, dass in Zukunft zunehmend nur noch begrenzt pflanzliche oder tierische Wachse zur Verfügung stehen, die den Anforderungen der Pharmakopöe genügen.

[0006] Zukünftig wird es also zunehmend erforderlich sein, die zur Verfügung stehenden belasteten Wachse so aufzubereiten, dass sie den Reinheitsanforderungen entsprechen.

[0007] Ein bekanntes Verfahren zur Aufreinigung von Wachsen ist z.B. die Kurzwegdestillation unter Hochvakuum. Dieses Verfahren wird insbesondere bei Wollwachs eingesetzt, um darin angereicherte Pestizide zu entfernen, mit denen die Schafe zur Vermeidung von Zeckenbefall behandelt werden. Bei diesem Verfahren wird allerdings auch der Anteil der freien Fettalkohole in dem Wollwachs verringert und damit die Emulsionseigenschaften des Wollwachses verschlechtert.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem sich der Anteil an unerwünschten schädlichen Substanzen, insbesondere Schädlingsbekämpfungsmitteln, in Wachs schonend verringern lässt.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist.

[0010] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das aufzureinigende Wachs gelöst und dann mit einem polaren Lösungsmittel vermischt wird, das auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Wachses erwärmt ist. Das Gemisch wird für einen definierten Zeit-

raum auf dieser Temperatur gehalten. Der Zeitraum sollte ausreichend sein, um dem Lösungsmittel eine möglichst quantitative Extraktion von in dem Wachs enthaltenen in polaren Lösungsmitteln löslichen Stoffen zu ermöglichen. Um den Grad der Extraktion zu verbessern, kann insbesondere vorgesehen sein, dass das Gemisch agitiert, z.B. geschüttelt oder sonstwie bewegt wird.

[0011] Anschließend lässt man dann das Gemisch soweit abkühlen bis sich das Wachs wieder verfestigt hat und entfernt dann das flüssige polare Lösungsmittel.

[0012] Ähnliche Verfahren sind bekannt, mit denen Duftstoffe aus z.B. Bienenwachs extrahiert werden. Diese reichern sich in dem polaren Lösungsmittel, in der Regel Ethanol, an und können daraus in Form eines in der Parfümindustrie eingesetzten sogenannten Absolues isoliert werden.

[0013] Überraschend wurde nun von der Anmelderin festgestellt, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die üblichen in dem Wachs angereicherten Schädlingsbekämpfungsmittel wie z.B. Fluvalinate, Brompropylate, DDT oder Dicofol, um nur einige Beispiele zu nennen, entfernen lassen. Dies war insbesondere deswegen überraschend, weil nicht zu erwarten war, dass die in der Regel fettlöslichen Schädlingsbekämpfungsmittel mit polaren Lösungsmitteln aus dem Wachs extrahiert werden können.

[0014] Im Rahmen der Erfindung einsetzbare polare Lösungsmittel sind insbesondere Alkohole. Bevorzugt wird Ethanol eingesetzt. Bei der Aufbereitung höher schmelzender Wachse kann es allerdings auch erforderlich sein, einen ebenfalls höher siedenden Alkohol einzusetzen. Hier würde sich z.B. Propanol anbieten.

[0015] Wie oben bereits angesprochen, eignet sich das Verfahren zur Aufbereitung aller Wachse, deren Quellen möglicherweise in Kontakt mit Pflanzenschutzmitteln oder Schädlingsbekämpfungsmitteln kommen können.

[0016] Das Verfahren nutzt die Unlöslichkeit von Wachsen in kurzkettigen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und seine Isomere, Butanol und seine Isomere aus.

[0017] Grundsätzlich kann das Verfahren in einer Ausgestaltung wie folgt ablaufen:

[0018] Das aufzureinigende Wachs wird geschmolzen, mit Alkohol versetzt im Verhältnis Wachs zu Alkohol von z.B. 20% zu 80% und eine gewisse Zeit (20 min. - 60min.) extrahiert, z.B. unter Rühren. Anschließend wird unter Rühren auf ca. 8°C abgekühlt, damit das Wachs quantitativ ausfällt. Es ist vorteilhaft, dass dabei konstant gerührt wird, damit eine pumpfähige Wachs-Alkoholaufschlämmung erhalten wird. Diese wird dann in einer geeigneten Vorrichtung (Filterpresse, Klärzentrifuge) abfiltriert. Dabei wird der gewonnene Alkohol wieder verwertet und der Rektifikation zugeführt. Der Filterrückstand wird ein zweites Mal aufgeschmolzen und wird ein zweites Mal mit frischem Alkohol im Verhältnis 20% Wachs und 80% Alkohol extrahiert. Es wird nach ca. 20-60 min. wieder unter Rühren auf ca. 8°C gekühlt und anschlie-

ßend abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird alkoholfrei destilliert (z.B. Vakuumdestillation) und kann als Wachs den entsprechenden Anwendungen zugeführt werden. Die Alkoholfractionen werden vereinigt und können rektifiziert werden und können damit beim nächsten Mal wieder verwendet werden.

[0019] Besonders angesprochen im Rahmen der Erfindung sind Wachse wie z.B. Bienenwachs, Carnaubawachs.

[0020] Im Folgenden soll die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Reinigung von Bienenwachs

[0021] Aus einer Charge Bienenwachs wurden circa 20g Probematerial genommen und darin nach gängigen Methoden der Gehalt an Fluvalinat bestimmt. Fluvalinat kann als Leitsubstanz betrachtet werden, d.h. diese Substanz ist bei Belastung eines Wachses mit Schädlingsbekämpfungsmitteln in der Regel immer präsent.

[0022] Das Ergebnis betrug 3,2mg/kg und liegt damit deutlich über dem in der Pharmakopöe vorgeschriebenen Grenzwert von 0,05mg/kg.

[0023] Aus derselben Charge wurde Bienenwachs nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt aufbereitet:

[0024] Es wurden 50g Bienenwachs in einem Erlenmeierkolben mit Rückflusskühler geschmolzen und nach dem Aufschmelzen mit 200ml Ethanol versetzt. Es wurde anschließend 20 min. bei 75-80°C weitergerührt. Danach wurde der Rückflusskühler abgebaut und durch einen KPG-Rührer ersetzt und es wurde unter kräftigem Rühren abgekühlt. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Wachs-AlkoholAufschlammung für ca. 60 min in den Kühlschrank bei 4-8 °C gestellt. Anschließend wurde über eine Filternutsche das Wachs vom Ethanol angetrennt. Das Wachs wurde wie unter den obigen Bedingungen beschrieben einer zweiten Extraktion unterworfen. Nach dem Trennen von Wachs und Ethanol wurde der Restethanol abgedampft oder im Vakuum abdestilliert.

[0025] Es wurde dann wiederum der Gehalt an Fluvalinat bestimmt, der nun 0,6 mg/kg betrug. Das aufbereitete Wachs war damit deutlich geringer belastet als das nicht behandelte Ausgangsmaterial. Der Wert liegt zwar nach wie vor über dem Grenzwert. Allerdings handelte es sich hier nur um ein Experiment mit dem grundsätzlich die Eignung des Verfahrens zur Entfernung von Fluvalinat und gezeigt werden sollte.

[0026] In weiteren Beispielen wird gezeigt, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren noch höhere Reinheitsgrade erreichen lassen.

Beispiel 2:

Reinigung von mit unterschiedlichen Pestiziden dotiertem Wachs

[0027] Hier sollte gezeigt werden, dass und wie sich verschiedene Pestizidtypen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernen lassen. Dazu wurde ein unbelastetes Bienenwachs mit folgenden Pestiziden in den jeweiligen Konzentrationen versehen:

Lindan: 0,36 ppm
a-HCH: 0,32 ppm
2,4'- DDT: 0,36 ppm
Coumaphos: 2,00 ppm
Brompropylat: 2,16 ppm
tau-Fluvalinat: 2,16 ppm

[0028] Es wurden 50g derart dotiertes Bienenwachs in einem Erlenmeierkolben mit Rückflusskühler geschmolzen und nach dem Aufschmelzen mit 200ml Ethanol versetzt. Es wurde anschließend 45 min bei 75-80°C weitergerührt. Danach wurde der Rückflusskühler abgebaut und durch einen KPG-Rührer ersetzt und es wurde unter kräftigem Rühren abgekühlt. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Wachs-Alkohol-Aufschlammung für ca. 60 min. in den Kühlschrank bei 4-8 °C gestellt. Anschließend wird über eine Filternutsche das Wachs vom Ethanol angetrennt. Das Wachs wurde wie unter den obigen Bedingungen beschrieben einer zweiten Extraktion unterworfen. Nach dem Trennen von Wachs und Ethanol wurde der Restethanol abgedampft oder im Vakuum abdestilliert.

[0029] Die anschließende Pestizidanalyse zeigte folgendes Ergebnis:

Lindan: 0,01 ppm
a-HCH: 0,01 ppm
2,4'- DDT: < 0,01 ppm
Coumaphos: < 0,03 ppm
Brompropylat: < 0,1 ppm
tau-Fluvalinat: < 0,1 ppm

[0030] Das Verfahren zeigt also eine gute bis sehr gute Entfernung der verschiedenen Pestizide, wobei insbesondere die Verlängerung der Extraktionszeit auf 45 min. (gegenüber dem Beispiel 1) für eine noch bessere Entfernung des tau-Fluvalinats gesorgt hat.

Beispiel 3

Reinigung von mit unterschiedlichen Pestiziden dotiertem höherschmelzenden Wachs

[0031] Hier soll gezeigt werden, dass das Verfahren auch für höher schmelzende Wachse anwendbar ist.

[0032] Dazu wurde ein unbelastetes Sonnenblumenwachs mit folgenden Pestiziden in den jeweiligen Kon-

zentrationen versehen:

Lindan: 0,85 ppm
a-HCH: 0,46 ppm
2,4'- DDT: 0,50 ppm
Coumaphos: 3,00 ppm
Brompropylat: 3,50 ppm
tau-Fluvalinat: 3,10 ppm

[0033] Es wurden 50g derart dotiertes Sonnenblumenwachs in einem Erlenmeierkolben mit Rückflussskühler geschmolzen und nach dem Aufschmelzen mit 200 ml Ethanol versetzt. Es wurde anschließend 45 min bei 75-80°C weitergerührt. Danach wurde der Rückflussskühler abgebaut und durch einen KPG-Rührer ersetzt und es wurde unter kräftigem Rühren abgekühlt. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Wachs-Alkohol-Aufschlämmung für ca. 60 min. in den Kühlschrank bei 4-8 °C gestellt. Anschließend wurde über eine Filternutsche das Wachs vom Ethanol angetrennt. Das Wachs wurde wie unter den obigen Bedingungen beschrieben einer zweiten Extraktion unterworfen. Nach dem Trennen von Wachs und Ethanol wurde der Restethanol abgedampft oder im Vakuum abdestilliert.

[0034] Die anschließende Pestizidanalyse zeigte folgendes Ergebnis:

Lindan: 0,07 ppm
a-HCH: 0,04 ppm
2,4'- DDT: < 0,01 ppm
Coumaphos: < 0,03 ppm
Brompropylat: 0,2 ppm
tau-Fluvalinat: 0,2 ppm

[0035] Das Verfahren zeigt also auch bei höher schmelzenden Wachsen eine gute bis sehr gute Entfernung der verschiedenen Pestizide.

Beispiel 4:

Kalte Extraktion eines Bienenwachses mit großer Oberfläche

[0036] Dazu wurden 50 g gesprühtes Bienenwachs mit einer Teilchengröße von ca. 300µm mit 250 g Ethanol versetzt und es wurde eine Temperatur von 40°C eingestellt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 45 min. gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Filtrückstand erneut mit 250 g Ethanol versetzt und es wurde wieder eine Temperatur von 40°C eingestellt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 45 min. gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand bei 80-90°C vom restlichen Ethanol befreit.

[0037] Mit folgenden Pestiziden war das Ausgangsmaterial belastet:

(fortgesetzt)

DDE, p,p'- 0,024 ppm
DDT (gesamt) 0,10 ppm
DDT, o,p'- 0,078 ppm
Dicofol, p,p- 0,45 ppm
S421 0,11 ppm
Tau-Fluvalinat 4,0 ppm
Coumaphos 1,2 ppm

[0038] Nach der Extraktion wurden folgende Werte ermittelt:

DDE, o,p- Spuren < 0,01 ppm
DDE, p,p'- Spuren < 0,01 ppm
DDT (gesamt) 0,016 ppm
DDT, o,p'- 0,016 ppm
Dicofol, p,p- 0,11 ppm
S421 nicht nachweisbar
Tau-Fluvalinat 0,7 ppm
Coumaphos nicht nachweisbar

[0039] Die Kaltextraktion mit Ethanol zeigt bei allen Pestiziden eine deutliche Reduktion, die teilweise sogar bis unter die Nachweisgrenze geht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von tierischen und pflanzlichen Wachsen, bei dem das Wachs in flüssigem Zustand mit einem auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Wachses erwärmten polaren Lösungsmittel für einen definierten Zeitraum vermischt wird, dann die Mischung soweit abgekühlt wird, dass das Wachs sich verfestigt, während das Lösungsmittel flüssig bleibt, und dann das Lösungsmittel entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Lösungsmittel um Alkohol, insbesondere Ethanol oder Propanol sowie deren Isomere, handelt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aufzureinigende Wachs Bienenwachs, Reischwachs, Carnaubawachs ist.

DDE, o,p- 0,056 ppm



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 15 00 0877

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP H07 11286 A (NISSHIN OIL MILLS LTD) 13. Januar 1995 (1995-01-13) * Absätze [0008], [0009]; Anspruch 1 *	1-3	INV. C11B11/00
X	US 2 456 661 A (WILDER EDWARD A) 21. Dezember 1948 (1948-12-21) * Anspruch 10 *	1,2	
X	GB 675 001 A (CHRISTIAN MISSIONS FOUNDATION) 2. Juli 1952 (1952-07-02) * Seite 3, Spalte 2, Zeile 110 - Seite 4, Spalte 1, Zeile 5 *	1,2	
X	JP H07 11284 A (NISSHIN OIL MILLS LTD) 13. Januar 1995 (1995-01-13) * Zusammenfassung *	1,2	
X	CN 1 252 090 A (JAMES COOK UNIV OF NORTH QUEEN [AU]) 3. Mai 2000 (2000-05-03) * Seite 2, Zeile 9 - Zeile 12; Beispiel 1 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		8. September 2015	
		Prüfer	
		Villányi Kelemen, K	
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 (P04C03)

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

EP 15 00 0877

5

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

08-09-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H0711286 A	13-01-1995	KEINE	
US 2456661 A	21-12-1948	KEINE	
GB 675001 A	02-07-1952	KEINE	
JP H0711284 A	13-01-1995	KEINE	
CN 1252090 A	03-05-2000	BR 9808103 A	08-03-2000
		CA 2286121 A1	15-10-1998
		CN 1252090 A	03-05-2000
		EP 0975716 A1	02-02-2000
		HK 1026710 A1	25-10-2002
		JP 2001521562 A	06-11-2001
		WO 9845390 A1	15-10-1998

EPO FORM P0461

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