



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: A 23 K 3/00  
A 01 N 43/90

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**631 055**

⑫① Gesuchsnummer: 4455/77

⑫② Anmeldungsdatum: 07.04.1977

⑫③ Priorität(en): 09.04.1976 DE 2615715

⑫④ Patent erteilt: 30.07.1982

⑫⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.07.1982

⑦③ Inhaber:  
Meggle Milchindustrie GmbH & Co. KG,  
Reitmehring (DE)

⑦② Erfinder:  
Dr. Hans Richter, Reitmehring (DE)  
Dr. Robert Engl, Wasserburg (DE)

⑦④ Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

**⑤④ Verfahren zur Herstellung von Rhodanwasserstoffsäure und Hexamethylentetramin enthaltenden Trockenpräparaten als bakterizider und mykozider Zusatz zu Futtermitteln.**

⑤⑦ Die Herstellung erfolgt durch Umsetzen von Hexamethylentetramin mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallrhodanid in wässriger Phase in Gegenwart etwa äquivalenter Mengen einer Säure. Die bei der Umsetzung erhaltene wässrige Lösung wird ohne Isolierung des Reaktionsproduktes mit einem physiologisch verträglichen, gegenüber Hexamethylentetramin und den Rhodaniden im wesentlichen inerten Trägerstoff versetzt und bei höchstens 100°C getrocknet. Das Verfahren hat den Vorteil, dass umständliche Aufarbeitung und Isolierung des Hexamethylentetraminrhodanids entfällt. Die erhaltenen Trockenpräparate sind lagerstabil, zeigen ausgeprägt keimtötende Wirkung und können direkt als bakterizider und mykozider Zusatz zu Futtermitteln verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Rhodanwasserstoffsäure und Hexamethylentetramin enthaltenden Trockenpräparaten zur Verwendung als bakterizider und mykozider Zusatz zu Futtermitteln durch Umsetzen von Hexamethylentetramin mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallrhodanid in wässriger Phase in Gegenwart etwa äquivalenter Mengen einer Säure, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Umsetzung erhaltene wässrige Lösung ohne Isolierung des Reaktionsproduktes mit einem physiologisch verträglichen, gegenüber Hexamethylentetramin und den Rhodaniden im wesentlichen inerten Trägerstoff versetzt und bei einer Temperatur von höchstens 100 °C trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung im Sprühverfahren erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Trägerstoff ein Polysaccharid, mikrokristalline Cellulose, ein Cellulosederivat, ein Trockenprodukt aus Milch- oder Molkeerzeugnissen, Casein, Caseinat, Milchsäure, Kieselsäure, Kieselerde, ein Silicat, Bentonit oder Aluminiumhydroxid verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Trägerstoff native Stärke verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallrhodanid Kaliumrhodanid verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säure eine Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, insbesondere Phosphorsäure, verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säure eine organische Säure, vorzugsweise Milchsäure, Citronensäure, Essigsäure oder Propionsäure, verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Säure eine durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher in der Säureform gesäuerte Molke oder ein gesäuertes Molkederivat verwendet.

Hexamethylentetraminrhodanid zeigt ausgeprägte mykozide Wirkung und eignet sich daher zur Bekämpfung des Schimmelpilz- und Hefebefalls von Tierfutter vgl. DE-OS 2 243 982.

Hexamethylentetraminrhodanid entsteht beim Versetzen von konzentrierten wässrigen Lösungen von Hexamethylentetramin mit der äquivalenten Menge Rhodanwasserstoff. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, Hexamethylentetraminrhodanid aus wässrigen Lösungen von Hexamethylentetramin, Ammoniumrhodanid und Salzsäure herzustellen.

Rhodanwasserstoff ist jedoch in wässriger Lösung sehr instabil; bereits ab einer Konzentration von 6 Gew.-% tritt Zersetzung ein. Ausserdem reagiert das Hexamethylentetraminrhodanid in Gegenwart von Wasser mit freier Rhodanwasserstoffsäure unter Bildung von Ammoniumrhodanid neben unverändertem Hexamethylentetramin und Formaldehyd. Auch reines Hexamethylentetraminrhodanid zersetzt sich beim Erwärmen in wässriger Lösung und bei längerem Einwirken von Luftfeuchtigkeit langsam unter Abspaltung von Ammoniumionen.

Zur Behebung der genannten Nachteile ist in der DE-PS 812 912 ein Verfahren beschrieben, bei dem durch Umsetzen von Hexamethylentetramin, Ammoniumrhodanid und Schwefelsäure in organischen Lösungsmitteln, z. B. Me-

thanol oder Äthanol, ein stabiles Gemisch von Hexamethylentetraminrhodanid und Ammoniumsulfat hergestellt wird. Die stabilisierende Wirkung von Ammoniumsulfat macht sich selbst noch bei Verwendung eines wässrigen Reaktionsmediums bemerkbar; vgl. DE-PS 860 052. Hierbei entsteht ein haltbares Doppelsalz der Formel



10 In der DE-PS 881 040 ist eine Abwandlung der vorstehenden Verfahren beschrieben, bei der anstelle des Ammoniumrhodanids ein Erdalkalimetallrhodanid eingesetzt wird, so dass bei der Umsetzung ein unlösliches Erdalkalimetallsulfat ausfällt. Das klare Filtrat wird durch Anwendung eines Hexamethylentetraminüberschusses (Hebung des pH-Werts) stabilisiert.

Der Aufarbeitung wässriger Reaktionslösungen, die das Hexamethylentetraminrhodanid enthalten, steht jedoch weiterhin im Wege, dass sich das Produkt beim Eindampfen und 20 Trocknen bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Ammoniumsalzen zersetzt. Reine Produkte entstehen nur bei der Ausfällung in Alkoholen bei niedrigen Temperaturen.

In der Praxis ist man daher bisher auf die Isolierung des Hexamethylentetraminrhodanids als Doppelsalz, z. B. mit 25 Ammoniumsulfat oder Ammoniumphosphat, angewiesen. Die so hergestellten technischen Produkte sind jedoch wenig beständig und verklumpen auf Grund ihrer hygroskopischen Eigenschaften beim Lagern an der Luft.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Rhodanwasserstoffsäure und Hexamethylentetramin enthaltenden Trockenpräparaten zu schaffen, die sich auch bei längerer Lagerung nicht zersetzen und selbst bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht verklumpen, und die zur Verwendung als bakterizider und mykozider Zusatz 30 zu Futtermitteln geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich Reaktionslösungen aus Hexamethylentetramin, Rhodaniden und Säure in Gegenwart von Trägerstoffen ohne nennenswerte Zersetzung trocknen lassen.

40 Gegenstand der Erfindung ist daher das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren.

Die Trocknung erfolgt im Verfahren der Erfindung vorzugsweise im Sprühverfahren, jedoch kann die Trocknung auch auf beheizten Walzen durchgeführt werden. Bei der 45 Sprühtrocknung beträgt die Luftereinlasstemperatur im allgemeinen 150 bis 200 °C und die Luftauslasstemperatur beispielsweise 50 bis 100 °C, vorzugsweise etwa 80 °C.

Als Trägerstoffe eignen sich solche physiologisch verträglichen Substanzen, die Wasser binden können, ohne nennenswerte Strukturänderung zu zeigen, und die sich gegenüber Hexamethylentetramin und Rhodaniden im wesentlichen inert verhalten. Beispiele für verwendbare Trägerstoffe sind Polysaccharide, wie native Stärke, mikrokristalline Cellulose; Cellulosederivate, wie Carboxymethyl- und Carboxy- 50 äthylcellulose und deren Salze; Trockenprodukte aus Milch, wie Magermilchpulver; Trockenprodukte aus Molkeerzeugnissen, wie Süss- und Sauermolkepulver, teilentzuckerte und/oder teilentmineralisierte Süss- und Sauermolkepulver, Caseine; Caseinate und Milchsäure. Die Trockenprodukte aus Milch oder Molke, Milchsäure, Casein und Caseinaten können in trockener Form oder in Konzentratform in das Reaktionsgemisch eingesetzt werden. Ferner können anorganische physiologisch verträgliche Trägerstoffe, wie Kieselsäure, Kieselerden, wie Silikate, Bentonit und Aluminiumhydroxid verwendet werden. Der Trägerstoff kann in einer 65 Menge von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, verwendet werden.

Neben den Trägerstoffen können der Reaktionslösung und/oder dem getrockneten Präparat andere übliche Zusatzstoffe zugemischt werden, z. B. Mineralsalze, Vitamine, essentielle Komponenten, Geschmacksstoffe, Füllstoffe, einzeln oder im Gemisch untereinander.

Die im Verfahren der Erfindung eingesetzten Alkali- oder Erdalkalimetallrhodanide sind beispielsweise Natrium-, Kalium- und Ammoniumrhodanid, Magnesium- und Calciumrhodanid.

Als Säuren werden z. B. Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure oder organische Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Essigsäure oder Propionsäure verwendet. Die bevorzugte anorganische Säure ist Phosphorsäure. Als organische Säure kann auch eine durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher in der Säureform gesäuerte Molke oder ein gesäuertes Molkederivat verwendet werden. Beispiele für Molkederivate sind Konzentrate, entzuckerte Konzentrate sowie Restflüssigkeit von der Ultrafiltration.

Das Molverhältnis von Hexamethylentetramin zu Alkali- oder Erdalkalimetallrhodanid beträgt im allgemeinen 0,8:1 bis 1,5:1, vorzugsweise 1:1 bis 1,2:1. Das Äquivalentverhältnis von Säure zu Alkali- oder Erdalkalimetallrhodanid beträgt im allgemeinen 0,9:1 bis 1,1:1, insbesondere 1:1. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches soll 5 zweckmässig nicht unterschreiten.

Es ist auch möglich, mit milcheigenen Säuren zu arbeiten. Hierzu können Molkekonzentrate aus Sauermolke oder teilentzuckerte Sauermolke durch Ionenaustausch von Kationen befreit werden, so dass die milcheigenen Säuren, z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Citronensäure und Milchsäure, freigesetzt werden.

Das Verfahren der Erfindung hat den Vorteil, dass die bei bekannten Verfahren erforderliche umständliche Aufarbeitung und Isolierung des Hexamethylentetraminrhodanids entfällt. Auch findet keine nennenswerte Zersetzung des Hexamethylentetraminrhodanids bei der Trocknung statt. Hierbei übt offenbar der Trägerstoff eine stabilisierende Wirkung aus. Die erhaltenen Präparate sind lagerstabil und besitzen ausgeprägte keimtötende Wirkung.

Die erfindungsgemäss hergestellten Präparate können direkt als bakterizide und mykozide Mittel, als entsprechende Zusätze zu Futtermitteln, verwendet werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Herstellung eines Trockenprodukts aus Hexamethylentetramin, Kaliumrhodanid, Phosphorsäure und Stärke:

In einen Rührbehälter werden 715 kg Wasser gegeben und 100 kg Hexamethylentetramin sowie 69,3 kg Kaliumthiocyanat bis zur völligen Lösung eingerührt. Dann werden 35 kg 85prozentige Phosphorsäure langsam eingerührt, wobei darauf geachtet wird, dass der pH-Wert nicht oder nur

kurzzeitig unter 5 absinkt. Dann wird weitergerührt, bis sich ein konstanter pH-Wert zwischen 5 und 6 einstellt.

5 Sofern Erwärmung eintritt (was möglichst vermieden werden soll), wird die Lösung unter 30 °C gekühlt und dann mit 178,6 kg nativer Stärke versetzt. Die erhaltene viskose Flüssigkeit wird sprühgetrocknet. Dabei entsteht ein reines, weisses Pulver mit einem Rhodanid-Gehalt von 11,4 Gew.-%.

#### Beispiel 2

10 Herstellung eines Trockenprodukts wie unter Beispiel 1, aber mit Schwefelsäure anstatt Phosphorsäure:

Anstatt Phosphorsäure wird eine äquivalente Menge halbkonzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Sprühtrocknung liefert ebenfalls ein weisses Produkt.

15 Haltbarkeitsvergleich zwischen einem technischen Hexamethylentetraminrhodanid/Ammoniumsulfat-Komplex und dem erfindungsgemäss hergestellten Produkt aus Beispiel 1:

Die Produkte werden offen in einer Atmosphäre von 20 80% bzw. 60% relativer Luftfeuchte (r.F.) gelagert. Das Handelsprodukt ist nach einer Woche bei 80% r.F. eine zerfliessliche Masse geworden; bei 60% r.F. bilden sich Klumpen. Das erfindungsgemäss hergestellte Produkt zeigt bei 80% r.F. nur geringe Verklumpungsneigung. Die Klumpen 25 sind unter leichtem Druck wieder zu einem Pulver zerstossbar. Bei 60% r.F. ist praktisch keine Verklumpung festzustellen.

Derselbe Versuch wird mit Produkten durchgeführt, die in Polyäthylensäcken verpackt sind. Hierbei ist beim erfindungsgemäss hergestellten Produkt nach mehrmonatiger Lagerzeit auch bei 80% r.F. nur eine geringe Bildung leicht zerstossbarer Klumpen zu bemerken, während das Handelsprodukt zu festen Klumpen erstarrt.

35 Gehalt an Ammoniumionen nach der Trocknung:

Eine Probe des erfindungsgemäss hergestellten Produkts aus Beispiel 1 mit einem pH-Wert von 5,4 wird unter Durchleiten von Luft durch eine mit überschüssigem Magnesiumoxid versetzte Lösung auf den Ammoniakgehalt untersucht. 40 Hierzu leitet man die Luft durch eine Säurevorlage und titriert den Säureverbrauch. Es werden folgende Ammoniakwerte gefunden (in Prozentanteilen des auf Hexamethylentetramin bezogenen Gesamtstickstoffs): 2,5%, 1,5%, 1,6%, 1,6%.

45 Derselbe Versuch wird mit einem Produkt durchgeführt, das vorher ½ Stunde lang in Lösung auf 90 °C erhitzt worden ist. Hierbei ist eine 3,4prozentige Umwandlung des Hexamethylentetramin-Stickstoffs in Ammoniak festzustellen. Als Blindversuch wird Hexamethylentetramin getestet, wobei 0,4% des Stickstoffs als Ammoniak nachweisbar sind. 50 Es hat also eine nur unbedeutende Zersetzung des Hexamethylentetraminrhodanids während der Herstellung stattgefunden.