



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 195 04 529 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
B 01 J 2/30
B 01 J 20/30
B 01 F 9/02
C 05 G 3/00
// A01G 7/00

21 Aktenzeichen: 195 04 529.7
22 Anmeldetag: 11. 2. 95
43 Offenlegungstag: 14. 8. 96

DE 195 04 529 A 1

71 Anmelder:
Hüls AG, 45772 Mari, DE

72 Erfinder:
Schlüter, Bernd, 45721 Haltern, DE

54 Verfahren zur Herstellung von gasdurchlässigen, flüssigkeitsaufnehmenden und -speichernden Agglomeraten

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gasdurchlässigen, flüssigkeitsaufnehmenden und -speichernden Agglomeraten im wesentlichen enthaltend
A) 100 Gew.-Teile mineralisches Trägermaterial,
B) 0,05 bis 35 Gew.-Teile (Trockenzustand) flüssigkeitsaufnehmendes und -speicherndes wasserunlösliches Polymerisat und
C) 0,1 bis 7,5 Gew.-Teile Klebemittel,
dadurch gekennzeichnet, daß
I. in einem ersten Arbeitsschritt aus einer Teilmenge der Komponente A und der Gesamtmenge der Komponenten B und C ein Konzentrat in einem Mischaggregat hergestellt wird, und
II. nach dem Abbinden des Klebemittels in einem zweiten Arbeitsschritt in einem Mischaggregat das Konzentrat mit der restlichen Menge der Komponente A vermischt wird.

DE 195 04 529 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von gasdurchlässigen, flüssigkeitsaufnehmenden und -speichernden Agglomeraten.

Die Agglomerate, im wesentlichen enthaltend mineralisches Trägermaterial (A) flüssigkeitsaufnehmendes und -speicherndes wasserunlösliches Polymerisat (B) (Superabsorber [SAP]), Klebemittel (C) und gegebenenfalls weitere Zusatz- und Hilfsstoffe, und ihre Verwendung sind prinzipiell aus der EP 0 596 217 bekannt. In dem dort offenbarten Verfahren werden diese in einem Arbeitsschritt angefertigt, d. h. alle beteiligten Komponenten werden nacheinander in einem Schaufeltrockner miteinander vermischt. Bei der Bewertung der Endmischung mittels der Lichtmikroskopie zeigt sich, daß zwar prinzipiell eine Anklebung der Polymerisat-Teilchen an das Trägermaterial (Blähton) möglich ist, jedoch die Verteilung der Polymerisat-Teilchen in der Gesamtmischung nur sehr inhomogen ist. Zudem werden durch den gewählten Mischer bei längeren Mischzeiten die Blähton-Teilchen zerschlagen und die angeklebten Polymerisat-Teilchen wieder abgerieben. Des weiteren stellt sich heraus, daß der Kleber in der Mischung überwiegend die Oberflächen des Trägermaterials versiegelt und die natürliche Wasser- und Luftaufnahmefähigkeit unzulässig stark herabsetzt. Außerdem werden die Teilchen miteinander verklebt, und das Endprodukt ist nicht mehr vollständig rieselfähig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Die Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von gasdurchlässigen, flüssigkeitsaufnehmenden und -speichernden Agglomeraten im wesentlichen enthaltend

- A) 100 Gew.-Teile mineralisches Trägermaterial,
 B) 0,05 bis 35 Gew.-Teile flüssigkeitsaufnehmendes und -speicherndes wasserunlösliches Polymerisat und
 C) 0,1 bis 7,5 Gew.-Teile Klebemittel,

- I. wobei in einem ersten Arbeitsschritt aus einer Teilmenge der Komponente A und der Gesamtmenge der Komponenten B und C ein Konzentrat in einem Mischaggregat hergestellt wird, und
 II. nach dem Abbinden des Klebemittels in einem zweiten Arbeitsschritt in einem Mischaggregat das Konzentrat mit der restlichen Menge der Komponente A vermischt wird.

Diese Verfahrensweise bietet viele anwendungs- und verfahrenstechnische Vorteile:

- Die quantitative Zusammensetzung der Konzentratmischung kann so eingestellt werden, daß die Trägerpartikel vollständig mit Polymerisat-Teilchen "ummantelt" sind und somit der gesamte Kleber genutzt wird und eine Verklebung der Trägerteilchen untereinander verringert wird.
- Der Kleber benetzt nur die im Konzentrat befindlichen Trägerteilchen. Die Reduktion der natürlichen Wasseraufnahme der Trägerteilchen in der Gesamtmischung wird damit minimiert und quantifizierbar.
- Die Abmischung des Konzentrats mit unbehandeltem Trägermaterial kann leicht variiert und speziellen Bedürfnissen, z. B. einem erhöhten Wasserbedarf, angepaßt werden.
- Es ist vorstellbar, das Konzentrat nur auf der Basis eines Trägermaterials herzustellen und mit verschiedenen anderen Trägermaterialien abzumischen. Damit könnte zum einen leichter der Vielzahl von möglichen Trägermaterialien entsprochen werden und zum anderen z. B. der Forderung zur Verringerung der Schüttdichten (begrenzte Dachlasten) einzelner Trägermaterialien (z. B. Ziegelbruch) durch Zugabe von leichtem Schaumglas als Konzentrat realisiert werden.

Als mineralisches Trägermaterial, Komponente A, eignen sich z. B. Blähton, Schiefer, Quarz, Bentonit, Lava, Leichtbeton, Perlite, Bims, recycelte Ziegeltonprodukte (z. B. Dachziegel), Schaumglas oder Schlacke sowie künstlich hergestellte Granulate mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 16 mm.

Bevorzugt wird ein gebrochener Blähton (z. B. LECADAN®, Fa. Leca, Pinneberg, Deutschland) als Trägermaterial eingesetzt, da dieser besonders gut in der Lage ist, die ggf. mitverwendeten Zusatz- und Hilfsstoffe zu speichern. So kann das mineralische Trägermaterial mittels einer Nährlösung unter anderem mit Bakterien, Mykorrhiza-Pilzen, Fungiziden, Herbiziden, Pestiziden, Pilzkulturen und anderen Zusatzstoffen, wie z. B. natürlichen und künstlichen Düngemitteln sowie Nährstoffen und Substanzen zum Einstellen des pH-Wertes angereichert werden.

Bevorzugt wird außerdem für besonders leichte Agglomerate Schaumglas (z. B. PORAVER® der Fa. Dennert PORAVER GmbH, Schlüsselfeld, Deutschland) allein oder in Mischungen mit dem obengenannten bevorzugten Blähton.

Als flüssigkeitsaufnehmendes und -speicherndes wasserunlösliches Polymerisat, Komponente B, sind die sogenannten synthetischen Superabsorber (SAP) generell geeignet, wie z. B. Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylsäureamid, Acrylsäureamid-Acrylsäure-Copolymer.

Ebenso lassen sich offenporige Schaumstoffe aus verschiedenen Materialien wie Polyurethan, Polypropylen, PVC, Polyethylen, Polystyrol, Kautschuk oder Latex verwenden.

Bevorzugt eingesetzt werden jedoch Acrylsäure-Acrylsäureamid-Copolymerisate (z. B. STOCKOSORB®, Fa. Stockhausen, Krefeld, Deutschland). Der Korndurchmesser des auf dem mineralischen Trägermaterial fixierten Superabsorbers liegt im Bereich von 0,2 bis 1,0 mm (Mittelkorn). Diese Korngrößen werden besonders bevorzugt, da nach Wasseraufnahme eine bestimmte kritische Größe der Teilchen existieren muß, die es den Pflanzenwurzeln ermöglicht, in diese zum Zwecke der Wasseraufnahme einzudringen. Je nach Anwendungszweck können jedoch auch kleinere Korndurchmesser vorliegen (Feinkorn < 0,2 mm).

Außerdem wird insbesondere offenporiger PUR-Schaumstoff in geflockter Form (Flockengröße ca. 2 bis

10 mm) als wasserspeichernde Komponente verwendet. Dieser Schaumstoff kann aus Produktionsabfällen als Recyclingprodukt hergestellt werden.

Die Menge an fixiertem Superabsorber (Trockenzustand) kann anwendungsspezifisch über einen Bereich von 0,1 bis 7,5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A betragen.

Bei Verwendung von Schaumstoffen als Wasserspeicher können die Zugabemengen (Trockenzustand) in einem Bereich von 1 bis 35 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A, liegen. 5

Als Klebemittel, Komponente C, können allgemein solche Stoffe eingesetzt werden, die beim Klebevorgang die Eigenschaften der Komponenten A und B nicht negativ beeinträchtigen, d. h. die Gasdurchlässigkeit und die poröse Struktur des mineralischen Trägers sowie die Fähigkeit des Superabsorbers, Wasser relativ schnell aufzunehmen und zu speichern, müssen im wesentlichen erhalten bleiben. Dazu zählen alle wasseremulgierbaren Polymere, wie z. B. Polybutadien, Polyacrylate, Copolymere des Styrol etc. 10

Als besonders vorteilhaftes Klebemittel werden solche auf Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen eingesetzt. Die Herstellung dieser Polybutadienöle ist bekannt.

Vorzugsweise werden niedrigviskose, stereospezifische vornehmlich cis-1,4-Polybutadienöle verwendet, deren cis-1,4-Gehalt in einem Bereich von 70% und höher liegt und die einen 1,2-Vinyl-Gehalt von weniger als 1,5% aufweisen. 15

Die mittlere Molmasse der im Sinne der Erfindung geeigneten stereospezifischen niedrigviskosen Polybutadienöle variiert von ca. 1 800 bis 3 000 g/mol und die Viskosität bei 20° C liegt je nach Molmasse im Bereich von 700 bis 330 mPa s. Die Dichte der verwendeten Polybutadienöle beträgt 0,90 bis 0,92 g/m³.

Das Klebemittel wird in einer Menge von 0,1 bis 7,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile des mineralischen Trägers A, bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-Teile, eingesetzt. 20

Die Polybutadienöle können rein, d. h. mit einem Feststoffgehalt von größer 99 Massen-% oder in wäßriger Emulsion mit einem variablem Feststoffgehalt von 25 bis 50 Massen-% als Klebemittel zur Anwendung kommen.

Die Polybutadienöle können die im Stand der Technik bekannten Verarbeitungs- und Hilfsstoffe enthalten wie z. B. Sikkative, Netzmittel, Entschäumer und Wasser. 25

Außerdem können die Agglomerate als Zusatz- und Hilfsstoffe Bakterien, Mykorrhiza-Pilze, Fugizide, Herbizide, Pestizide, Pilzkulturen, natürliche und künstliche Düngemittel, Nährstoffe sowie Substanzen zum Einstellen des pH-Werts enthalten.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. 30

Beispiele 1 bis 3

Die Herstellung der Konzentrate I wurde in einem Betonmischer durchgeführt. Es wurde jeweils das Trägermaterial (Komponente A) vorgelegt, wobei mindestens das halbe nutzbare Behältervolumen befüllt war. Bei laufendem Mischer wurde der Kleber TERRAVEST® K (Fa. Hüls AG, Marl) aufgegeben und ca. 2 min. gemischt. Danach wurde die Polymerisat-Komponente aufgestreut und etwa weitere 2 min. gemischt. Abschließend wurde die Konzentratmischung zum Abbinden des Klebers ca. 12 Stunden gelagert. 35

Der zweite Arbeitsschritt wurde ebenfalls im Betonmischer durchgeführt. Dazu wurde Trägermaterial (9 Vol.-Teile der Komponente A) vorgelegt und das Konzentrat I (1 Vol.-Teil) bei laufendem Mischer langsam zugegeben und ca. 3 min. gemischt. Die Kombination Trägermaterial/Konzentrat kann beliebig zusammengestellt werden. Die Endproduktabmischung kann auch am Einsatzort (z. B. Dachbegrünung) in einem Betonmischfahrzeug erfolgen. 40

Die genannten Mischzeiten gelten nur für den verwendeten Betonmischer. Sie sind nicht kritisch, jedoch sollten die einzelnen Mischvorgänge nach Schritt I und II jeweils in 5 min. abgeschlossen sein. Bei längeren Mischzeiten wird das Trägermaterial unnötig zerkleinert, und die Polymerisat-Teilchen werden wieder abgerieben. 45

Die verwendeten Komponenten und Mengen in Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Komponente A sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 50

50

55

60

65

Tabelle 1

Trägermaterial	Kleber: TERRAVEST® K 1)	SAP: STOCKOSORB® 400F 2)
Ziegelbruch	0,31	0,24
gebrochener Blähton: LECADAN® T 3)	0,59	0,45
Schaumglas: PORAVER® 4)	1,18	1,18

1) Hersteller: Hüls AG, Marl

2) Hersteller: Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Krefeld

3) Hersteller: Leca Deutschland GmbH, Pinneberg

4) Hersteller: Dennert PORAVER GmbH, Schlüsselfeld

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gasdurchlässigen, flüssigkeitsaufnehmenden und -speichernden Agglomeraten im wesentlichen enthaltend

A) 100 Gew.-Teile mineralisches Trägermaterial,

B) 0,05 bis 35 Gew.-Teile (Trockenzustand) flüssigkeitsaufnehmendes und -speicherndes wasserunlösliches Polymerisat und

C) 0,1 bis 7,5 Gew.-Teile Klebemittel,

dadurch gekennzeichnet, daß

I. in einem ersten Arbeitsschritt aus einer Teilmenge der Komponente A und der Gesamtmenge der Komponenten B und C ein Konzentrat in einem Mischaggregat hergestellt wird, und

II. nach dem Abbinden des Klebemittels in einem zweiten Arbeitsschritt in einem Mischaggregat das Konzentrat mit der restlichen Menge der Komponente A vermischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Arbeitsschritt frühestens nach 10 bis 24 Stunden nach dem ersten Arbeitsschritt erfolgt.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen in Aggregaten wie Freifallmischern (Trommelmischer, Tellermischer, Zwangsmischer oder Taumelmischer) oder Schubmischern, erfolgt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mineralische Trägermaterial A aus Blähton, Schiefer, Quarz, Bentonit, Lava, Leichtbeton, Perlite, Bims, recycelte Ziegeltonprodukte, Schaumglas oder Schlacke sowie anderen künstlich hergestellten Granulaten mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 16 mm besteht.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylsäureamid, Acrylsäure-Acrylsäureamid-Copolymere oder Mischungen derselben enthält.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B Acrylsäure-Acrylsäureamid-Copolymere enthält.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B offenporige Schaumstoffe, ausgewählt aus Polyurethan, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Kautschuk oder Latex oder Mischungen derselben, enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B PUR-Schaumstoff enthält.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Klebemittel ein stereospezifisches niedrigviskoses Polybutadienöl enthält.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerate als Zusatz- und Hilfsstoffe Bakterien, Mykorrhiza-Pilze, Fungizide, Herbizide, Pestizide, Pilzkulturen, natürliche und künstliche Düngemittel, Nährstoffe sowie Substanzen zum Einstellen des pH-Werts enthalten.