



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 02 290 T2 2009.10.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 265 973 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 02 290.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/NL01/00221

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 917 978.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/070903

(86) PCT-Anmeldetag: 16.03.2001

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 27.09.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.12.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 10.03.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.10.2009

(51) Int Cl.⁸: C09K 17/42 (2006.01)
C09K 17/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

1014690 20.03.2000 NL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Trisoplast International B.V., Velddriel, NL

(72) Erfinder:

WAMMES, Cornelis, Jacobus, NL-5334 JR
Velddriel, NL; LIBOR, Oszkár, H-1021 Budapest,
HU

(74) Vertreter:

LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409 Nürnberg

(54) Bezeichnung: TON-ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNG UND MISCHUNG DIE EIN FEUCHTIGKEITBESTÄNDIGES GEL FORMEN KANN, UND VERWENDUNG

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 eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein tonhaltiges Gemenge oder Gemisch, das fähig ist, ein feuchtigkeitsbeständiges Gel, das gepulvertes oder gemahlenes Smektit und/oder Smektit-haltiges natürliches Ge-stein und wenigstens 0,8 bis 10 Gew.-%, berechnet auf Basis des Smektitgehaltes, eines wenigstens partiell wasserlöslichen und/oder Wasser-quellbaren Polymers und wahlweise wenigstens 0,5 Gew.-% eines festen Aktivierungsmittels umfasst, zu bilden. Ein solches Gemenge kann auch zusätzlich als Streckungsmittel mehr als 0,5 Gew.-% eines festen iner-ten Füllstoffs oder mehrerer fester inerter Füllstoffe umfassen; diese gestreckte Ausführung wird in die-ser Beschreibung als Gemisch bezeichnet.

[0002] Es ist wohlbekannt, dass tonhaltige Mineralien des Smektit-Typs in Gegenwart von Wasser mit wasserlöslichen und/oder Wasser-quellbaren Polymeren umgesetzt werden können, um feuchtigkeits-beständige Gele zu bilden. Solche Gele können vor-teilhaft für Wasserisolierungszwecke, wie zum Bei-spiel als Bodendichtungsmittel, verwendet werden. Solche Gele werden gebildet, wenn die folgenden Bestandteile gleichzeitig in dem Gemenge vorliegen, d. h. Smektit, Aktivierungsmittel, Polymer und Was-ser. Nach der Bildung des Gels ist es sehr schwierig, das Gel weiter zu handhaben und deshalb wird, ge-mäß den bekannten Verfahren des Stands der Tech-nik, ein Gemenge mit einer langen Lagerbeständig-keit durch Weglassen eines der Bestandteile, d. h. des Aktivierungsmittels (EP-A-0-335 653, von die-sem Erfinder angemeldet) oder des Wassers (WO 94/018284 und WO 99/11732 beide im Namen die-ses Erfinders) hergestellt.

[0003] Aus der EP-Anmeldung 0 682 684, basie-rend auf WO 94/18284, von diesem Erfinder am 25. Januar 1994 eingereicht, ist auch bekannt, dass akti-vierte Smektite, d. h. Smektite, in denen wenigstens 30% der austauschbaren Gitterionen Natrium und/oder Lithium-Ionen sind, Gele von hervorragen-der Struktur und Eigenschaften bereitstellen. Solche aktivierten Smektite können entweder aus ihren na-türlichen Vorkommen erhalten werden oder können aus inaktiven Smektiten durch Behandeln mit einer Quelle von Natrium- und/oder Lithium-Ionen herge-stellt werden (diese Behandlung wird Aktivierung ge-nannt). Die trockenen Gemenge gemäß der EP-A-0 682 684 sind schwierig zu verdichten und als eine Folge hat die verdichtete Schicht Spalten und Risse, durch die Wasser sehr schnell entweichen kann, ohne die anderen aktiven Teilen des Gemenges oder Gemisches zu kontaktieren und somit keine Umsetzung stattfindet. Eine Aktivierung kann entweder vor oder während oder nach dem Umsetzen des Smek-tits mit dem wasserlöslichen und/oder Wasserquell-baren Polymeren stattfinden.

[0004] Ein tonhaltiges Gemenge und dessen Ver-wendung bei der Gelbildung ist aus der oben genann-ten EP-A-0 335 653 bekannt. Gemäß dieser Druck-schrift wird ein Gemenge, das ein Tonmineral des Smektit-Typs und wenigstens 0,6 Gew.-% eines was-serlöslichen Polymers umfasst, in Gegenwart von wenigstens 30 Gew.-% Wasser stark gerührt oder ge-knetet, um eine Umsetzung zwischen dem Tonmine-ral und dem Polymeren zu bewirken. Auf diese Weise wird eine wässrige Suspension eines Tonmineral-Po-lymer-Komplexes, die, wahlweise nach einem Trock-nungsschritt, in einem getrennten Schritt mit wenigs-tens 0,5 Gew.-% Aktivierungsmittel unter starkem Rühren oder Kneten in Gegenwart von Wasser um-gesetzt wird, gebildet. Diese letztere Umsetzung stellt ein Gel, das fähig ist, Wasser in reversibler Wei-se aufzunehmen und abzugeben, bereit. Der letztere Zugabeschritt von Aktivierungsmitteln wird an dem Ort, an dem das Gel verwendet wird, durchgeführt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es mühsame mechanische Vorgänge erfordert. Die Gelbildung kann mit einer recht großen Bandbreite von Polyme-ren durchgeführt werden, von denen Polyacrylamide, hydrolysierte Polyacrylamide und Acrylsäure/Acryla-mid-Copolymere genannt wurden, ohne sie genauer zu spezifizieren.

[0005] Obwohl das Verfahren gemäß der EP-A-0 335 653 zur Bildung von hochqualitativen Gelen, die mit guten Ergebnissen für Isolationszwecke ange-wendet werden, führt, hat dieses Verfahren den Nachteil, dass das Gel immer unter mühsamen me-chanischen Vorgängen vorgebildet werden sollte. Dieser Vorgang ist manchmal schwierig handhabbar und ist recht energieaufwändig, da es ein starkes Mi-schen und ein langes Trocknen erfordert. Diese Nachteile machen dieses Verfahren aus ökonomi-scher Sicht weniger attraktiv.

[0006] Diese Nachteile kommen bei jenen Verfah-ren nicht auf, bei denen zuerst eine trockene Vormi-schung zur Gelbildung aus den gelbildenden Be-standteilen mit Ausnahme von Wasser hergestellt wird und diese feste trockene Vormischung erst am Bereich, der behandelt werden soll, mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Solche Verfahren sind in der EP-A-0 244 981, GB 1 439 734 und EP-0 682 684 of-fenbart, wobei die letzte betont, dass die feste trock-ne Vormischung während der Lagerung vor Feuchtig-keit geschützt werden sollte. Der gemeinsame Nach teil dieser Verfahren röhrt aus der Tatsache, dass ein zusammenhängendes Gel ohne Spalten und Risse in Kontinuität nur aus einer gut verdichteten, trockenen Vormischung gebildet werden kann; trockene Pulver und Körnchen sind allerdings schwierig zu verdich-ten. Somit ist, wenn sie als Bodendichtungsmittel ver-wendet werden sollen, was ihre häufigste Verwen-dung ist, es viel mehr bevorzugt, sie vor dem An-feuchten mit der Bodenerde zu mischen (z. B. durch Eingraben in die Erde), als sie einfach auf der Boden-

oberfläche entweder in trockenem Zustand oder als Aufschlämmung mit Wasser zu verteilen. Dieser Mischvorgang erfordert eine spezielle Ausrüstung und Arbeitskraft, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens mindert.

[0007] Trockene Pulver und Körnchen können vorfeuchtet werden, um ihre Verdichtbarkeit zu verbessern. Es muss jedoch beachtet werden, dass, wenn eine feste trockene Vormischung zur Gelbildung angefeuchtet wird, die Gelbildungsumsetzungen sofort beginnen. Dies findet besonders in Vormischungen, die aktivierte Smektiten enthalten, welche sich recht schnell mit den Polymeren umsetzen, statt. Eine verfrühte Gelbildung, die nicht handhabbar ist, ist jedoch hinsichtlich Verarbeitbarkeit des Gemenges und Qualität der Abdichtung höchst unerwünscht.

[0008] Es wurde nun herausgefunden, dass, wenn ein geeignet gewähltes, wasserlösliches und/oder Wasser-quellbares Polymer verwendet wird, eine feste, trockene Vormischung zur Gelbildung Wasser-tolerant gemacht werden kann. Das bedeutet, dass die Vormischung zur Gelbildung, die das spezielle Polymer umfasst, auch eine beschränkte Menge Wasser umfassen kann ohne Risiko vorzeitiger Gelbildung, und dieser geringe Wassergehalt reicht aus, um die Vormischung gut verdichtbar zu machen. Das Verdichten kann durch verschiedene technische Verfahren wie zum Beispiel Verdichtungswalzen, Vibrationsplatten oder durch das Gewicht oder die Verdichtung einer oberen Schicht oder oberen Aufbaus ausgeführt werden.

[0009] Das bedeutet, dass es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein zur Lagerung geeignetes, gelbildendes Gemenge bereitzustellen, wobei das Gemenge alle Ausgangsstoffe enthält, die zur Gelbildung notwendig sind.

[0010] Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gelbildendes Gemenge, das für einen längeren Zeitraum ohne vorzeitige, unkontrollierbare Gelbildung gelagert werden kann, bereitzustellen.

[0011] Somit ist die Erfindung, wie in der Einleitung offenbart, gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass:

- das Polymer ein gradkettiges (Co)-Polymer vom Acrylamidtyp mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500.000, einem Hydrolysegrad von höchstens 30% und einer Partikelgröße von 2 µm bis 1 mm ist, und
- das Gemenge oder Gemisch auch 3 bis 20 Gew.-% Wasser, berechnet auf der Basis des Gesamtgewichtes des Gemenges oder Gemisches, umfasst.

[0012] Auf Basis der vorliegenden Erfindung wird

ein wässriges Gemenge erhalten, wobei eine gemäßigte Vorreaktion zwischen dem aktivierte Smektit (oder inaktive Smektit und Aktivierungsmittel) und dem Polymeren stattfindet, wobei die Vorreaktion nicht zur vollständigen Gelbildung ausreicht. Diese Vorreaktion ist jedoch ausreichend, um einige Bindungen zwischen dem Polymeren und dem Tonmineral auszubilden, wodurch die Teilchen des Gemenges oder Gemisches besser aneinander haften. Als Ergebnis wird ein nicht-geliertes Gemenge gebildet, das leicht auf der Bodenoberfläche, die behandelt werden soll, ausgebreitet werden kann und leicht verdichtet werden kann, ohne Spalten oder Risse zu hinterlassen, durch die das Wasser, das das Endgel ausbildet, entweichen könnte.

[0013] Die einzelnen Bestandteile des Gemenges oder Gemisches gemäß der Erfindung werden unten genauer abgehandelt.

[0014] Als Smektit können zum Beispiel Montmorillonit, Beidellit, Hectorit, Nontronit, Saponit, Illit, Allevardit, Mischungen davon, natürliches Gestein, das diese enthält (wie zum Beispiel Bentonit), oder künstliche Gemenge von smektitartigen Silikaten (zum Beispiel LAPONITE®, von Laporte Co., GB, hergestellt) verwendet werden. Smektiten können entweder im aktivierte und inaktiven Zustand oder als ein Gemenge von aktivierte und inaktiven Smektiten vorliegen. Wenn alle vorliegenden Smektiten inaktiv sind oder das vorliegende Smektitgemenge weniger als 30 Gew.-% aktivierte Smektit (berechnet auf Basis des Gesamtgewichtes der vorhandenen Smektiten) enthält, muss das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung auch mindestens 0,5 Gew.-% eines Aktivierungsmittels enthalten. Die obere Grenze für das Aktivierungsmittel ist nicht besonders kritisch und hängt hauptsächlich von der Art des vorliegenden inaktiven Smektits ab und davon, ob das Gemenge oder Gemisch auch etwas aktivierte Smektit enthält oder nicht. Im Allgemeinen überschreitet die Menge des Aktivierungsmittels nicht 6 Gew.-%. Falls das gesamte vorliegende Smektit inaktiv ist, kann das Gemenge oder Gemisch vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Aktivierungsmittel enthalten. Als Aktivierungsmittel kann jedes wasserlösliche Natrium- oder Lithiumsalz verwendet werden, dessen Anion ein unlösliches Präzipitat mit Erdalkalimetallen bildet. Beispiele solcher Aktivierungsmittel sind Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Natriumphosphat und -polyphosphat, Lithiumphosphat und Mischungen davon, Natriumcarbonat ist das am besten geeignetste.

[0015] Die Teilchengröße der Smektiten und smektitähnlichen Gesteine liegt vorzugsweise unter 100 µm. Smektiten und smektitähnliche Gesteine mit einer scheinbaren Viskosität von 3 bis 30 cP bei 20°C und einer Marsh-Trichter-Durchflusszeit von 25–40 Sekunden, beides gemessen an einer 30–80 g/l wässrigen Suspension, sind bevorzugt.

[0016] Die Eigenschaften des Polymers sind ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung, und es sollte in Betracht gezogen werden, dass eine gemäßigte adhäsionsbildende Vorreaktion ablaufen soll, wobei eine vollständige oder annähernd vollständige Umsetzung, die zur Gelbildung führt, mit allen Mitteln verhindert werden soll. Weiter sollte in Betracht gezogen werden, dass das Gemenge immer eine genügende Menge intaktes Polymer enthält, das nur dann für weitere Gelbildungreaktionen verfügbar wird, wenn die verdichtete Schicht gegenüber einer zusätzlichen Menge Wasser ausgesetzt wird. Deshalb sollten die Löslichkeit und die Reaktivität des Polymers so angepasst werden, dass diese Erfordernisse erfüllt werden.

[0017] Das vorliegende Polymer ist ein gradkettiges (Co)-Polymer vom Acrylamid-Typ, was bedeutet, dass die (Co)-Polymerkette entweder vollständig gradkettig ist oder nur kurze Seitenketten hat. Das Molekulargewicht des (Co)-Polymers beträgt wenigstens 500.000, vorzugsweise $1\text{--}8 \times 10^6$, mehr bevorzugt $2\text{--}7 \times 10^6$. Wenn das Molekulargewicht geringer als 500.000 ist, löst sich das Polymer zu leicht, was einerseits zur Bildung von Gelclustern, die nicht verdichtet werden können, und andererseits zu einer unzureichenden Menge von intaktem Polymer-„Depot“ für die nachfolgende Gelbildung führt. Der Hydrolysegrad des (Co)-Polymers übersteigt nicht 30%, vorzugsweise höchstens 15%, insbesondere 2 bis 10%, was bedeutet, dass das (Co)-Polymer entweder ein nicht-hydrolysiertes Polyacrylamid sein kann oder ein gering-hydrolysiertes Polyacrylamid oder ein Acrylamid/Acrysäure-Copolymer, was einem Hydrolysegrad (Prozentgehalt an $-\text{CONH}_2$ -Gruppen, die zu $-\text{COOH}$ und/oder $-\text{COO}^-$ hydrolysiert wurden) von nicht mehr als 15% entspricht. Der Hydrolysegrad eines hydrolysierten Polyacrylamids (oder der $-\text{COOH}$ -Gehalt eines äquivalenten Acrylamid/Acrysäure-Copolymers) beträgt vorzugsweise 2–10%. Der Hydrolysegrad des Polymers beeinflusst stark das Verhältnis von starken und schwachen adhäsionserzeugenden Bindungen. Bei einem Hydrolysegrad von über 30% können in der Vorreaktionsperiode starke adhäsionserzeugende Bindungen nicht in der erforderlichen Menge gebildet werden, was die Kompressibilität des Gemenges beeinträchtigt. Diese Grenzwerte sind sowohl in der Vorreaktionsperiode als auch in der Nachreaktionsperiode wichtig. Die intrinsische Viskosität des (Co)-Polymers beträgt vorzugsweise 4–7 bei 20°C.

[0018] Das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung kann als gradkettiges (Co)-Polymer vom Acrylamid-Typ entweder ein einziges (Co)-Polymer oder eine Mischung von zwei oder mehreren solcher (Co)-Polymeren umfassen. Falls erwünscht, kann das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung auch ein (Co)-Polymer oder mehrere weitere (Co)-Polymere, das bzw. die nicht unter die wie oben

definierten gradkettigen (Co)-Polymere vom Acrylamid-Typ fällt bzw. fallen, umfassen, vorausgesetzt, dass sie keinen ungünstigen Einfluss auf die Umsetzung zwischen dem gradkettigen (Co)-Polymeren vom Acrylamid-Typ und dem Smektit haben und die Wassertoleranz des Gemenges oder Gemisches nicht beeinflussen. Solche zusätzlichen (Co)-Polymere, falls vorhanden, können einige Eigenschaften des Gels, das aus dem Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung gebildet wird, verändern. Vorzugsweise wird eine Mischung von den (Co)-Polymeren verwendet, wobei die Menge des gradkettigen (Co)-Polymers vom Acrylamid-Typ ≥ 30 Gew.-% ist, berechnet auf der Basis des Gesamtgewichtes der Mischung von den (Co)-Polymeren. Ein gradkettiges Polymer im teilchenförmigen Zustand ist teilweise in der Lage, in das Kristallgitter des Tonminerals einzudringen, wodurch das Tonmineral an das Polymer anhaftet. Die andere Seite der Polymerkette bleibt gewunden und ist in der Lage, in späteren Gelbildungsschritten eine Umsetzung einzugehen. Ein erforderlicher Adhäsionsgrad ohne vorzeitige Gelbildung kann erreicht werden, wenn wenigstens ein Teil der Umsetzung innerhalb des Kristallgitters stattfindet.

[0019] Zusätzlich sollte die Teilchengröße des Polymers gemäß der vorliegenden Erfindung zwischen 2 μm und 1 mm liegen. Diese Teilchengröße kann am einfachsten mit den anderen Bestandteilen des Gemenges oder Gemisches gleichmäßig vermischt werden und besitzt die gewünschte Löslichkeit für den Vorreaktionsschritt mit dem Smektit. Wenn die Teilchengröße zu klein ist, wird das Aufquellen oder Auflösen den gewünschten Grad überschreiten und die gebildete Schicht wird nicht die erforderliche Qualität besitzen. Wenn die Teilchengröße zu groß ist, wird sie die Quellbarkeit einschränken und die erforderliche Menge von adhäsionserzeugenden Bindungen kann nicht ausgebildet werden.

[0020] Das Gemisch gemäß der Erfindung enthält auch einen festen inerten Füllstoff oder mehrere feste inerte Füllstoffe. Die Menge des Füllstoffs kann bis zu 90 Gew.-% betragen, vorzugsweise 10–85 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Gemisches. Die durchschnittliche Teilchengröße des festen Füllstoffs ist 0,05 bis 8,0 mm, vorzugsweise 0,1–6,0 mm. Der feste Füllstoff kann ausgewählt werden aus: Sand, Silikaten, gemahlenem Gestein oder Mineral, gemahlenem, gebrannten, keramischen Material oder Mischungen davon. Es ist auch möglich, gemahlenen Industrieabfall als Füllstoff zu verwenden, wodurch der Abfall wiederverwendet werden kann.

[0021] Das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung umfasst auch neben den obigen Komponenten auch 3–20 Gew.-%, vorzugsweise 5–15 Gew.-%, Wasser. Diese Prozentgehalte sind auf der Basis des Gesamtgewichtes des Gemenges oder Gemisches berechnet. Diese Menge an Wasser kann zu dem

Gemenge oder Gemisch entweder in einem getrennten Schritt zugegeben werden oder das Gemenge oder Gemisch kann aus Bestandteilen mit entsprechendem Feuchtigkeitsgehalt gebildet werden oder diese Verfahren können in Kombination angewendet werden. Das Gemenge oder Gemisch kann die Menge an Wasser auch nach dem Mischverfahren während anderer Anwendungsverfahren adsorbieren und absorbieren. Wenn der Wassergehalt zu niedrig ist, bleibt das Gemenge zu trocken, und das Verdichten ist schwierig zu bewerkstelligen. Wenn der Wassergehalt zu hoch ist, findet eine vorzeitige Gelbildung statt und es wird kein brauchbares Gemenge erhalten.

[0022] Auf der Basis der Patente und Patentanmeldungen, die oben zitiert sind, deren Offenbarung hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, ist es sehr überraschend, dass dieser Wassergehalt die Lagerfähigkeit des Gemenges oder Gemisches nicht beeinflusst und das Gemenge oder Gemisch in der Lage ist, sogar nach einer verlängerten Lagerungszeit ein feuchtigkeitsbeständiges Gel mit exzellenten Abdichtungseigenschaften zu bilden. Auf Basis der obigen Druckschriften und anderen hier zitierten Druckschriften müsste man erwarten, dass der Wassergehalt des Gemenges oder Gemisches sicher die chemische Umsetzung zwischen dem (Co)-Polymeren und dem Smektit (und dem Aktivierungsmittel, falls vorhanden) einleitet, was in einen unkontrollierbaren, vorzeitigen Gelbildungsprozess führen würde, der dadurch das Gemenge oder Gemisch entweder in einem nachfolgenden abdichtungsbildenden Vorgang unverarbeitbar oder zur Herstellung einer Abdichtung mit reproduzierbaren Eigenschaften unbrauchbar macht.

[0023] Das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung kann einfach durch gleichmäßiges Vermischen der einzelnen Bestandteile und, falls erforderlich, Anpassen des Wassergehaltes des Gemenges oder Gemisches an den erforderlichen Wert hergestellt werden. Die Bestandteile können in jeder gewünschter Reihenfolge zugegeben werden und die gleichmäßige Vermischung kann auch schrittweise erfolgen. Man kann also so vorgehen, dass man zuerst das Gemenge herstellt, das dann später mit den Füllstoffen gleichmäßig vermischt werden kann, um das Gemisch zu bilden. Vorzugsweise werden 1–9 Anteile Füllstoff pro 1 Anteil Gemenge verwendet.

[0024] Falls zu Wasserisolationszwecken verwendet wird, wird das Gemenge oder Gemisch einfach in den Bereich, der behandelt werden soll, aufgebracht. Der Wassergehalt des Gemenges oder Gemisches unterstützt seine Anhaftung an das Objekt, das behandelt werden soll, und macht das Gemenge oder Gemisch leicht und gut verdichtbar, was bezüglich der Bildung einer kontinuierlichen Gelstruktur unabdingbar ist. Danach ermöglicht man einfach, dass das Gemenge

oder Gemisch mit Wasser angefeuchtet wird, wobei sich spontan ein Gel bildet. Dieses Anfeuchten kann auch durch Regen, durch Sickerwasser, usw. bewirkt werden. Für eine Isolierung im großen Maßstab wird die Verwendung des Gemischs empfohlen.

[0025] Das Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung, insbesondere das Gemisch, kann insbesondere zu folgenden Zwecken verwendet werden:

- wasserdichte Isolation von Becken, Feuchtbereichen und anderen Objekten, die gegenüber schädlichen Einflüssen von Wasser oder wässrigen Lösungen ausgesetzt sind;
- Isolation von Abfalllagern;
- Deckbelag von unterirdischen Abfalllagern, bevor ihre Oberfläche rekultiviert wird;
- Füllmittel für Hohlräume oder Risse an Wänden, Feuchtbereichen und anderen Objekten, die gegenüber Wasser oder wässrigen Lösungen ausgesetzt sind, um die gebrochenen Teile zusammenzukleben; oder zwischen verschiedenen offen-strukturierten oder wasserdurchlässigen natürlichen oder einer künstlich hergestellten Schicht oder Schichten,
- zur Bildung von einem erschütterungsausgleichenden und isolierenden Bett für Eisenbahnen, Straßen und anderen Objekten, die gegenüber Erschütterungsschäden ausgesetzt sind.

[0026] Das Gel, das aus dem Gemenge oder Gemisch gemäß der Erfindung gebildet wird, hat exzellente und reversible Wasserisolierungseigenschaften. Die Hitze- und Frostbeständigkeit des Gels ist ebenfalls exzellent; seine Struktur und Isolationseigenschaften ändern sich nicht im Temperaturbereich von –25°C bis +60°C. Das Gel hat auch Puffereigenschaften und toleriert somit gut Einwirkungen von aggressiven Flüssigkeiten.

[0027] Weitere Einzelheiten der Erfindung werden in den folgenden, nicht beschränkenden, Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

[0028] Die folgenden Bestandteile wurden im trockenen Zustand gemischt:

- 150 kg künstlich aktivierter, gemahlener Bentonit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 100 µm (Smektitgehalt: 72 Gew.-%, Gehalt an ungebundenem Natriumcarbonat: 3,5 Gew.-%, bei des berechnet auf Basis des Bentonitgewichts), und
- 4,0 kg Polyacrylamidkörnchen mit einer Teilchengröße von 0,2–80 µm (Molekulargewicht: 6×10^5 , Hydrolysegrad: 3%, intrinsische Viskosität: 6).
- 900 kg trockener Sand (Teilchengröße 0,2–5,0 mm) wurden zu dem homogenen Gemenge unter konstantem Rühren zugegeben. Das daraus her-

vorgegangene homogene Gemisch wurde halbiert und der Wassergehalt der beiden Portionen auf 5% bzw. 12% eingestellt.

[0029] Die daraus hervorgegangenen Gemische mit zwei verschiedenen Wassergehalten wurden als 20 kg-Portionen in luft- und wasserdichte Plastiksäcke abgepackt, und die Säcke wurden bei Umgebungs-temperatur für 10 Monate gelagert. Danach wurden aus den einzelnen Säcken Proben entnommen und die Durchlässigkeit der einzelnen Proben für Leitungswasser mittels der „Falling head method“ (veränderliches hydraulisches Gefälle-Verfahren) nach Hoeks, J. et al. (Guidelines for the Design of final landfill covers, Report 91, Staring Centre, Washington, 1990) gemessen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde darauf geachtet, dass Proben gleichen Wassergehalts zu praktisch der gleichen Dichte komprimiert werden müssen (maximal erlaubte Abweichung: 1%). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Probe mit 5% Wassergehalt: $1,4 (\pm 0,05) \times 10^{-11}$ m/Sek. bei einer Dichte von 1580 kg/m³,

Probe mit 12% Wassergehalt: $2,1 (\pm 0,05) \times 10^{-11}$ m/Sek. bei einer Dichte von 1595 kg/m³.

Beispiel 2

[0030] Die folgenden Bestandteile wurden im trockenen Zustand gleichmäßig gemischt:

- 100 g inaktiver gemahlener Calciumbentonit mit einer Teilchengröße unter 100 µm (Smektitgehalt: 76 Gew.-%),
- 3,2 g gepulvertes Natriumcarbonat,
- 1,5 g Polyacrylamid mit einer Teilchengröße im Bereich von 2 µm–0,5 mm (Molekulargewicht: 5×10^6 , Hydrolysegehalt: 5%, intrinsische Viskosität: 4,5),
- 0,2 g vernetztes Acrylamid/Acrysäure-Copolymer mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,4 µm–0,2 mm (Molekulargewicht: $1,0 \times 10^6$), und
- 0,5 g nicht-ionisches Polyacrylamid mit einer Teilchengröße im Bereich von 5 µm–0,8 mm (Molekulargewicht: $2,5 \times 10^6$, nicht-hydrolysiert, intrinsische Viskosität: 2,5).
- 950 g trockener Kies mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 6 mm wurde zu dem obigen Gemenge unter konstantem Rühren zugegeben, das Gemenge wurde gleichmäßig gemischt und der Wassergehalt des homogenen Gemenges auf 14% eingestellt.

[0031] Die Durchlässigkeit des entstandenen Gemisches wurde für Leitungswasser gemäß dem gleichen Verfahren, wie in Beispiel 1 offenbart, gemessen, und ergab $3,7 \times 10^{-11}$ bei einer Dichte von 1550 kg/m³.

[0032] 400 g des entstandenen Gemisches wurde in einen luftdichten Behälter abgewogen und der Behäl-

ter wurde für 60 Tage in einem auf 85°C erwärmten Thermostaten aufbewahrt. Nach dieser Alterung, die eine Lagerung für einen Zeitraum von etwa einem Jahr bei 20°C simuliert, wurde die Durchlässigkeit wieder wie oben gemessen, und ergab $4,1 \times 10^{-11}$ m/Sek. bei einer Dichte von 1520 kg/m³.

[0033] Diese Ergebnisse zeigen, dass das Gemisch gemäß der Erfindung leicht zu verdichten ist, und während seiner Alterung nur unbedeutende Änderungen seiner Verdichtbarkeit und Durchlässigkeit auftreten.

Beispiel 3

[0034] Die folgenden Bestandteile wurden im trockenen Zustand gleichmäßig gemischt:

- 60 g gepulverter Form-Calciumbentonit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 80 µm (Smektitgehalt: 70 Gew.-%, dieser Smektit ist von umhüllter Struktur und schwierig zu aktivieren),
- 70 g stark quellbarer aktivierter Bentonit mit einer Teilchengröße unter 90 µm (Smektitgehalt: 85 Gew.-%),
- 1,4 g eines Acrylamid/Acrysäure-Copolymers mit einer Teilchengröße im Bereich von 2 µm–1,0 mm (Molekulargewicht: $5,5 \times 10^6$, Acrysäuregehalt entsprechend einem Hydrolysegrad von 7%, intrinsische Viskosität: 5), und
- 1,1 g eines Polyacrylamids mit einer Teilchengröße im Bereich von 2 µm–0,8 mm (Molekulargewicht: 3×10^6 , Hydrolysegrad: 0,5, intrinsische Viskosität: 4,5).

[0035] 1000 g Kiesel mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 6 mm und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 6,5 Gew.-% wurden zu dem obigen Gemenge unter konstantem Rühren zugegeben. Der Wassergehalt des entstandenen homogenen Gemisches wurde auf 10 Gew.-% eingestellt.

[0036] Die Durchlässigkeit des entstandenen Gemisches wurde für eine aggressive wässrige Lösung mit einer Härte von 250 NK° sowohl im frischen Zustand als auch nach einer Alterung, wie oben beschrieben, gemessen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten: Frisch zubereitete Probe: $0,9 \times 10^{-11}$ m/Sek. bei einer Dichte von 1590 kg/m³, gealterte Probe: $1,1 \times 10^{-11}$ m/Sek. bei einer Dichte von 1570 kg/m³.

Vergleichsbeispiel 1

[0037] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden in trockenem Zustand gleichmäßig gemischt, mit der Ausnahme, dass Polyacrylamidkörnchen mit einer Teilchengröße von 2 µm–1 mm, Molekulargewicht: 400.000, Hydrolysegrad: 7%, intrinsische Viskosität: 0,8, gemischt und auf einen Wassergehalt von 12% eingestellt wurden. Die Durchlässigkeit des

entstandenen Gemisches für Leitungswasser wurde gemessen und man fand heraus, dass diese viel höher waren als die Ergebnisse, die in Beispiel 1 erhalten wurden.

Vergleichsbeispiel 2

[0038] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden gleichmäßig vermischt, mit der Ausnahme, dass Polyacrylamidkörnchen mit einer Teilchengröße von $2 \mu\text{m}$ – $0,5 \text{ mm}$, Molekulargewicht: $4,5 \times 10^6$, Hydrolysegrad von 40%, intrinsische Viskosität: 4, gemischt und auf einen Wassergehalt von 10% eingestellt wurden. Die Durchlässigkeit des entstandenen Gemisches wurde für Leitungswasser gemessen und man fand heraus, dass diese viel höher waren als die Ergebnisse, die in Beispiel 1 erhalten wurden.

Vergleichsbeispiel 3

[0039] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden gleichmäßig vermischt, mit der Ausnahme, dass Polyacrylamidkörnchen mit einer Teilchengröße von $1,5 \text{ mm}$ – $2,3 \text{ mm}$, Molekulargewicht: 6×10^6 , Hydrolysegrad: 4%, intrinsische Viskosität: 5, gemischt und auf einen Wassergehalt von 15% eingestellt wurden. Die Durchlässigkeit des entstandenen Gemisches wurde für Leitungswasser gemessen und man fand heraus, dass diese viel höher waren als die Ergebnisse, die in Beispiel 1 erhalten wurden.

Vergleichsbeispiel 4

[0040] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden gleichmäßig gemischt, mit der Ausnahme, dass der Wassergehalt des entstandenen homogenen Gemisches auf 30% eingestellt wurde. Wegen des hohen Wassergehalts wurde kein brauchbares Gemisch erhalten.

Vergleichsbeispiel 5

[0041] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden gleichmäßig gemischt, mit der Ausnahme, dass der Wassergehalt des entstandenen homogenen Gemisches auf 1% eingestellt wurde. Aufgrund des niedrigen Wassergehalts wurde kein Gemisch erhalten, das genügend pastenartig war.

Vergleichsbeispiel 6

[0042] Die gleichen Verbindungen wie in Beispiel 1 wurden gleichmäßig gemischt, mit der Ausnahme, dass Polyacrylamidkörnchen mit einer Teilchengröße von $0,5$ – 2 mm , Molekulargewicht: 400.000, Hydrolysegrad: 50%, intrinsische Viskosität: 0,9, gemischt und auf einen Wassergehalt von 16% eingestellt wurden. Die Durchlässigkeit des entstandenen Gemisches für Leitungswasser wurde gemessen und man fand heraus, dass diese viel höher waren als die Er-

gebnisse, die in Beispiel 1 erhalten wurden.

Patentansprüche

1. Ton-haltiges Gemenge, das pulverisiertes oder gemahlenes Smektit und/oder Smektit-haltiges natürliches Gestein und 0,8 bis 10 Gew.-% zumindest partiell wasserlösliches und/oder in Wasser quellbares Polymer und optional mindestens 0,5 Gew.-% eines festen Aktivierungsmittels umfaßt, oder ein Gemisch, das zusätzlich als Streckungsmittel mehr als 0,5 Gew.-% eines festen inerten Füllstoffes oder mehrerer fester inerter Füllstoffe umfaßt, wobei sämtliche Gewichtsprozente auf der Basis des Gewichtes des Smektits berechnet werden,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Polymer ein gradkettiges (Co)-Polymer vom Acrylamid-Typ mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500.000 ist, einen Hydrolysegrad von höchstens 30% und eine Partikelgröße von $2 \mu\text{m}$ bis 1 mm aufweist, und

dass das Gemenge oder Gemisch ebenfalls 3 bis 20 Gew.-% Wasser umfasst, berechnet auf der Basis des Gesamtgewichtes des Gemenges oder Gemisches.

2. Gemenge oder Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemenge von (Co)-Polymeren verwendet ist, wobei die Menge an geradkettigem (Co)-Polymer vom Acrylamid-Typ ≥ 30 Gew.-% ist, berechnet auf der Basis des Gesamtgewichtes des Gemenges der (Co)-Polymeren.

3. Gemenge oder Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polymers 1 bis 8×10^6 ist.

4. Gemenge oder Gemisch gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polymers 2 bis 7×10^6 ist.

5. Gemenge oder Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad des Polymers 2 bis 10% ist.

6. Gemenge oder Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die intrinsische Viskosität des Polymers 4 bis 7 ist.

7. Gemenge oder Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt 5 bis 15 Gew.-% ist, berechnet auf der Basis des Gesamtgewichtes des Gemenges oder Gemisches.

8. Verwendung des Gemenges oder Gemisches gemäß einer der Ansprüche 1 bis 7 zur wasserdichten Isolation von Becken, Feuchtbereichen oder anderen Objekten, die gegenüber schädlichen Einflüssen von Wasser oder wässrigen Lösungen ausge-

setzt sind.

9. Verwendung des Gemenges oder Gemisches
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Abdichtung
für Deponien.

10. Verwendung des Gemenges oder Gemis-
ches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Füll-
stoff für Hohlräume oder Risse von Gegenständen,
die gegenüber Wasser oder wässrigen Lösungen
ausgesetzt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen