(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/46087 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C05D 9/00, C05G 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04599

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2000 (22.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 197.7 22. Dezember 1999 (22.12.1999) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **INNOVATION PRO TERRA GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Stephanstrasse 2, 76316 Malsch (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KINKEL, Werner** [DE/DE]; Maria-Lerch-Weg 5, 96049 Bamberg (DE). **HOFMANN, Klaus** [DE/DE]; Spinnenberg 7, 97320 Albertshofen (DE). **FRANK, Bernd** [DE/DE]; Am Fuchseck 1, 76316 Malsch (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FERTILIZER, ION EXCHANGER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: DÜNGEMITTEL, IONENAUSTAUSCHER SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a fertilizer that is characterized by at least one biodegradable and/or soil-compatible parent substance that carries groups that are capable of exchanging or scavenging ions, and/or structures to which ions are attached that indirectly or directly promote plant growth. The inventive fertilizer is produced by introducing at least one biodegradable and/or soil-compatible substance capable of ion absorption into a ion-containing fluid, absorbing at least one ion type that indirectly or directly promotes plant growth from the fluid into or onto the biodegradable and/or soil-compatible substance and obtaining the substance charged with the at least one ion type from the fluid.

(57) Zusammenfassung: Das erfindungsgemässe Düngemittel ist gekennzeichnet durch zumindest einen biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Grundkörper mit zum Ionenaustausch befähigten und/oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, an denen für das Pflanzenwachstum unmittelbar oder mittelbar förderliche Ionen angelagert sind. Hergestellt wird das erfindungsgemässe Düngemittel durch Einbringen zumindest eines biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoffs mit Ionenaufnahmefähigkeit in ein ionenhaltiges Fluid, Aufnehmen von zumindest einer Ionenart, die für das Wachstum von Pflanzen unmittelbar oder mittelbar förderlich ist, aus dem Fluid in oder an den biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoff und Gewinnen des mit der zumindest einen Ionenart beladenen Stoffs aus dem Fluid.

WO 01/46087 A2

Beschreibung

Düngemittel, Ionenaustauscher sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Düngemittel mit ihren wichtigsten Inhaltsstoffen Stickstoff, Phosphat, Kali, wobei Stickstoff hier als "Motor" des Pflanzenwachstums die wichtigste Rolle spielt, sind für eine ökonomisch arbeitende Landwirtschaft unverzichtbar. Die Stickstoffe werden heute überwiegend nach dem Haber-Bosch-Verfahren durch energieaufwendige Kompression aus Luft gewonnen und liegen dann als mineralischer Stickstoff vor. Mineralischer Stickstoff ist sofort für die Pflanzenwurzeln verfügbar, sobald er im Erdreich oder Pflanzsubstrat vorliegt. Diese Art mineralischer Stickstoff zwingt zu einer exakten Zeit- und Mengendosierung, da jedes zuviel an Stickstoff von den Pflanzen nicht aufgenommen und somit sofort in tiefere Erdschichten entweicht und damit für das eigentliche Pflanzenwachstum verloren geht.

Eine Alternative zu den mineralischen Düngemitteln sind organische Düngemittel, bei denen die Freisetzung des Stickstoffes erst in einem mikrobiellen Umfeld erfolgt, wobei Mikroorganismen die Stickstoffe enthaltende organische Substanz dabei in kleinen Portionen in pflanzenverwertbaren Stickstoff umwandeln. Je stabiler die organischen Substanzen dabei aufgebaut sind, je beständiger sie gegen Mikroorganismen sind, um so länger dauert dieser Umwandlungsprozess, so dass die Pflanzenverfügbarkeit des Stickstoffs über die biologische Abbaufähigkeit im mikrobiellen Umfeld beeinflußt wird.

Als organische Düngemittel werden in erster Linie Hornmehl, Knochenmehl, bestimmte synthetisch hergestellte und natürliche Harnstoffe, aber in neuerer Zeit z.B. auch gemahlene Früchte wie Erbsen, Fruchtkerne (Weintrauben), Presskuchen aus der Ölgewinnung, Schalenmaterial von Früchten (Nüsse), aber auch Faserstoffe aus Stengeln oder Blättern von Pflanzen verwendet. Diese neueren organischen Düngemittel haben im Gegensatz zu den Harnstoffen, Horn- und Knochenmehlen allerdings einen so geringen Gehalt an Stickstoff (bis 5 Gew%), dass sie nur in Abmischung mit inhaltsreicheren Stoffen der ersten Kategorie oder aber durch Vermischen mit oder Tränken in flüssigen Mineralstoffen erkennbar wirksame Düngemittel ergeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wirtschaftlich gestaltbares, vorzugsweise biologisch abbaubares Düngemittel mit hohem Wirkstoffgehalt zur Verfügung zu stellen, das durch seine Zusammensetzung die Abgabe der Wirkstoffe über einen gewünschten Zeitraum ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, Ionenaustauscher mit einer im Vergleich zu herkömmlich bekannten Ionenaustauschern erhöhten Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zum Ionenfang befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgaben werden gelöst durch die erfindungsgemäßen Düngemittel gemäß Anspruch 1 und 2, die Verwendung der Düngemittel gemäß Anspruch 17, das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Düngemittel nach Anspruch 18, den Ionenaustauscher gemäß Anspruch 28 sowie das Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern nach Anspruch 30.

Das erfindungsgemäße Düngemittel gemäß Anspruch 1 ist gekennzeichnet durch zumindest einen biologisch abbaubaren Grundkörper mit zum Ionenaustausch befähigten und/oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, an denen für das Pflanzenwachstum unmittelbar oder mittelbar förderliche Ionen, vorzugsweise Nitrat-, Ammonium-, Phosphat-, Magnesium- und/oder Kaliumionen angelagert sind.

Das erfindungsgemäße Düngemittel gemäß Anspruch 2 ist gekennzeichnet durch zumindest einen bodenverträglichen Grundkörper mit zum Ionenaustausch befähigten und oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, an denen für das Pflanzenwachstum unmittelbar oder mittelbar förderliche Anionen, vorzugsweise Nitrat-Ionen, angelagert sind.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Düngemittel zur Düngung von Pflanzen verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels für Pflanzen enthält die Schritte des Einbringens zumindest eines biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoffs mit Ionenaufnahmefähigkeit in ein ionenhaltiges Fluid, des Aufnehmens von zumindest einer Ionenart, die für das Wachstum von Pflanzen unmittelbar oder mittelbar förderlich ist,

aus dem Fluid in oder an den biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoff und des Gewinnens des mit der zumindest einen Ionenart beladenen Stoffs aus dem Fluid.

Der erfindungsgemäße Ionenaustauscher mit zum Ionenaustausch und/oder Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, durch chemische Umsetzung und/oder durch strahlenchemisch Behandlung erhöht ist. Hergestellt wird dieser erfindungsgemäße Ionenaustauscher, indem bei zumindest einem Stoff mit zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen durch chemische Umsetzung und/oder strahlenchemische Behandlung erhöht wird.

Weitere Verbesserungen und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Auf der Suche nach wirtschaftlichen Alternativen zu den Mineraldüngern und den bisher bekannten organischen Düngemitteln, erscheint es eigentlich relativ naheliegend, Reststoffe aus der Landwirtschaft und der Industrie selbst als Dünger zu verwenden oder sie zumindest als Ausgangssubstanz für die Herstellung von Düngemitteln zu verwenden. Doch ist es bis heute nicht gelungen, Stoffe bzw. Stoffgemische zu finden, die insbesondere mit Mischungen organischem Materials, möglichst unter gleichzeitiger Bodenauflockerung und Verbesserung zu Stickstoffgehalten zwischen etwa 10 und 50 Gewichtsprozenten zu kommen, wie sie z.B. bei bestimmten Harnstoffen und Hornmehlen gegeben ist. Versuche mit Erbsenschrot, Rapsschrot, Rizinuspellets, Sonnenblumenpresskuchen, die allein gesehen etwa bis zu 5% Stickstoffgehalt haben, brachten vermischt mit Faserreststoffen aus der landwirtschaftlichen Produktion, nur noch Stickstoffgehalte von 2-3 Gew%, so dass diese Wege über Abmischungen sich nicht als zielführend und wirtschaftlich machbar gezeigt haben.
In der Literatur über die Gestaltung von Ionenaustauschern gibt es Hinweise auf einen möglichen Einsatz von Zellulosematerialien in Kombination mit entsprechenden funktionellen Anionenbindegruppen; auch bei Polysacchariden in Verbindung mit kationenbindenden Gruppen, z.B. durch Sulfonierung. Ziel war dabei der reine

Ionenaustausch, der eine Regenerierbarkeit beinhaltet oder aber es war die Reinigung von Wasser von Kationen angedacht. Eine praktische Umsetzung mit biologischen Grundmaterialien scheitert aber an der Haltbarkeit, an Reaktionsproblematiken durch unklare Reaktionsabläufe, z.B. Aufschäumen bei Stärke und zu geringen Bindekapazitäten der Ionen (5-100 mval/100 g bei Rinden gegenüber Werten von auch über 50 mval/g bei den neuen erfindungsgemäßen Strukturen) und das sich dadurch ergebende ungünstige Preis/Leistungsverhältnis.

Überraschend konnte nun nach intensiven Versuchen und mit neuen Verfahren und Materialien zur Anbindung von ionenaustauschenden/-fangenden Fuktionsgruppen ein kostengünstiger und technisch gangbarer Weg gefunden werden, ein derartiges Düngemittel und verbesserte Ionenaustauscher herzustellen. Bei den Düngemitteln können die für die Düngewirkung wichtigen Ionen, vorwiegend Nitrate, aus den Abwässern der industriellen Produktion von Lebensmittelprodukten, insbesondere aus der Kartoffel- und Zuckerverarbeitung, aber auch aus ähnlich gelagerten Produktlinien sowie aus kommunalen Kläranlagen, Biogasanlagen und dergl. mehr herausholt, und an die in Frage kommenden Körper über ionenaustauschende- und/oder -fangende Substanzen angedockt werden. Die Erfindung stellt nicht nur verbesserte Dünger und Ionenaustauscher zur Verfügung, sondern es sind auch bei der Abwasserbehandlung deutliche Kostenreduzierungen sowohl bei den laufenden Wasseraufbereitungskosten wie beim Investitionsvolumen realisierbar. Darüber hinaus bietet die Erfindung den Vorteil, dass preiswerte Ausgangsstoffe bzw. Abfallstoffe aus landwirtschaftlicher und industrieller Fertigung verwendet werden kann.

Die Ionen, die an die erfindungsgemäßen Düngemittel angdockt werden, müssen entweder solche sein, die entweder unmittelbar, wie z.B. Ammonium-, Kalium- oder Magnesiumionen, für das Pflanzenwachstum förderlich sind, es kann sich aber auch um Ionen handeln, die erst nach einer z.B. mikrobiellen Umwandlung für das Wachstum von Pflanzen förderliche Ionen zur Verfügung stellen. Als bekanntestes Beispiel sei hier das Nitrat-Ion genannt, das erst nach Umwandlung in das Ammonium-Ion für die Pflanzen verfügbar ist. Ebenso ist aber auch denkbar, dass es sich bei den Ionen um geladene organische Verbindungen handelt, die z.B. erst bei ihrem biologischen Abbau für Pflanzen förderliche Ionen abgeben bzw. zumindest teilweise in solche umgewandelt werden.

Einer der entscheidenden Vorteile der erfindungsgemäßen Dünger ist, dass sie, entsprechend gestaltet, z.B. durch dafür ausgewählte Harnstofftypen wie Isobutylidendiharnstoff, eine auch dosierbare Abgabe von z.B. dann schrittweise oder kontinuierlich pflanzenverfügbaren Stickstoffkomponenten ermöglichen. Erreicht wird dies u.a. bereits durch die Wahl der Materialzusammensetzung und Aufmachung der Grundkörper. Weiter sind durch die Gestaltung und Materialzusammensetzung der Körper, vorwiegend als kapillar poröses Gebilde, dabei auch schon optimale Voraussetzungen gegeben für einen jeweils gewünschten schnellen oder langsamen Aufschluss der organischen Stickstoff-Komponenten durch die entsprechende Mikroflora des Bodens. Hinzu kommt, dass diese planbaren Körper, z.B. mit eingebundenen Zuschlagmaterialien, mit Anteilen wie Carbamat-Stickstoffen, Phosphat und Kali darin, mit dem dann durch die Nitrataufnahme entstehenden Kombinationsdünger die Grundanforderungen der Landwirtschaft erfüllen. Hinzu kommt, dass sie bei Ausbringung gleichzeitig auch bodenverbessernde Eigenschaften durch Humus bildende Stoffe z.B. Zellulose, aufweisen können. Besonders günstig bei der Verwendung nach Aufnahme von Nitraten aus Fluiden hat sich gezeigt, dass die so gewonnenen Nitratdünger gewöhnlich die geringste Freisetzung von N_20 in % des gedüngten Stickstoffes an die Atmosphäre zeigen; z.B. < 1% gegenüber üblichen organischen Düngemitteln.

Durch die möglichen Kombinationen der Werkstoffe bei den Grundkörpern und den funktionellen Gruppen und/oder Strukturen als auch durch die für bestimmte Einsatzbereiche vorgesehenen funktionellen Zuschlagstoffe lassen sich, z.B. durch Variieren des pH-Wertes, das Selektieren auch unterschiedlichster Inhaltsstoffe in Fluiden bezüglich der jeweils bevorzugten Ionen-Typen gestalten. Ebenfalls möglich ist auch ein Abtrennen von Biomolekülen, wie Proteinen, Nucleinsäuren, Farbstoffen und dergleichen, oder anorganischen, wie, z.B., Chromationen, Phosphationen, Chlorionen. Durch die Zuschlagstoffe lassen sich weiterhin beispielsweise auch eine Sterilisierung oder auch Entkeimung, z.B. über Calciumhydroxid oder Caliumpermanganat realisieren.

Die technische Realisierung der Körper für die notwendige Ionenaufnahme kann dabei in Form von losem Pulver, Schaum, aufgeschäumten natürlichen oder mit natürlichen Polymeren vernetzten synthetischen Polymeren, kompaktierten Pellets, Gele, Granulate,

extrudierten Strängen, oder in jeder weiteren beliebigen geometrischen Form, auch als z.B. Spritzgußteil, oder aber auch eingearbeitet in fasrige biologische oder synthetische Haufwerke, in loser Schüttung, papierartig oder als textiles Gebilde, z. B. als mechanisch aufbereitetes flächiges Vlies angeordnet, sowie Kombinationen aller solcher Darstellungsformen ausgeführt werden. Die Zusammensetzung ist dabei auch abhängig von der Frage, ob die Aufnahme der Ionen aus Trink-, Ab- oder Brauchwasser stattfindet. Bevorzugt als Grundkörper werden dabei poröse und räumlich globale Strukturen.

Beim Einsatz, z.B. in der Aufbereitung von Trinkwasser, muss die Bindung der eingesetzten Komponenten so stabil sein, dass keine Sekundärverunreinigung an das Fluid möglich ist. Eine weitere Lösung dafür ist, die Körper in eine Hülle, z.B. Gewebesäcke oder Membranen, die nur von Fluiden durchdrungen werden können, zu geben.

Aufgebaut ist der Stoff bzw. dessen eigentlicher Körper grundsätzlich aus mindestens zwei Hauptkomponenten: einem sog. Grundkörper (= Grundmaterial) und einem Funktionsträger mit zum Ionenaustausch befähigten und oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen. Hinzu kommen häufig noch zumindest eine weitere Komponente in Form von organischen und/oder Zuschlagmaterialien, bestehend gewöhnlich aus überwiegend Faserstrukturen, Pflanzenbestandteilen und/oder deren Abkömmlingen, und/oder eine oder mehrere anorganische Materialien wie beispielsweise Ton(e), Erde(n), Lava, Tonmineral(e), Feldspat, Schichtsilikat(e), Stein(e), Steinmehl(e), Schlacke(n), Metall(e) Mineral(e) und/oder Molsiebe.

Unter Abkömmlingen von Faserstrukturen und Pflanzenbestandteilen sind hier z.B. chemisch modifizierte Faser- bzw. Pflanzenbestandteile oder einzelne Komponenten aus Fasern bzw. Pflanzen zu verstehen. Ein Beispiel für einen derartigen Abkömmling stellt z.B. Lignin dar, das z.B. bei der Papierherstellung in großen Mengen anfällt.

Durch die unterschiedlichen Zusammensetzungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Düngemittel sind weitere Koppelnutzungen bei der Absorption für unterschiedliche Ionentypen erreichbar. Dies gilt insbesondere auch bei den Anionen für Phosphate, Sulfate und Chlor; bei den Kationen für Calcium, Magenesium, Kalium und Natrium. Hinzu kommt

z.B. die Möglichkeit, mit solchen teilweise auch natürlichen funktionellen Zuschlagmaterialien, z.B. Schichtstoffsilikaten wie Bentoniten, in geringen Mengen selbst schon eine Art Kationenumtausch durchzuführen, z.B. Ca++ gegen dreiwertige Schwermetallionen oder Na+ gegen Wasserhärte Ca++, usw.

Neben den reinen Ionenaustauschergruppen haben sich als Mittel zur Erhöhung der Ionenanbindungsfähigkeiten auch Strukturen als vorteilhaft erwiesen, die Immobilisierungsmechanismen ermöglichen, so insbesondere auch ionenanbindungserhöhende Zuschlagstoffe zur Bildung schwerlöslicher Salze und Einschlussverbindungen, z.B. Cyclodextrine.

Ergänzen kann man den Körper auch um funktionelle oder teilweise stimulierende, Wirkstoffe freigebende Zuschlagstoffe, insbesondere wegen der möglichen Folgenutzungen, wie z.B. Enzyme, Tenside oder bestimmte Harnstoffe zum späteren schnelleren oder langsameren Aufbrechen der Grundkörper und/oder durch z.B. von der Wandqualität und Dicke sowie durch Feuchte bzw. Temperatur, somit zeitabhängig gestaltbare, aus z.B. Sulfoethylcellulose hergestellte Mikrokapseln, mit beispielsweise Pilzen, Vitaminen, Sterilisierungsmitteln, Pflanzenhormonen, Insektiziden, Pestiziden, Fungiziden, Nematiziden, oder Mikro-Organismen in die Kapseln und/oder Filterkörper als auch zeitraumgesteuerte Funktionselemente und dergleichen mehr.

Zuschlagmaterialien und Zuschlagstoffe können vom Volumen durchaus größer sein als die eigentlichen Grundkörper.

Die weiteren Komponenten, die neben dem eigentlichen Grundkörper in dem erfindungsgemäßen Dünger enthalten sind, haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie so gewählt bzw. gestaltet sein können, dass sie entweder bei deren biologischem Abbau wirkstoffhaltige Zersetzungsprodukte liefern und/oder aber als Speicher für Wirkstoffe dienen können. Gleiches gilt auch für den Grundkörper. So wird z.B. ein auf einem Protein als Grundkörper aufgebautes erfindungsgemäßes Düngemittel im Boden mikrobiell zersetzt werden und dabei selbst als Stickstoffquelle fungieren. Schichtsilikate als ein Beispiel für anorganische Zuschlagstoffe sind z.B. dafür bekannt, dass sie selbst eine gewisse natürliche

Ionenaustausch- bzw. Ionenfangeigenschaft aufweisen und können daher zusätzlich als Wirkstoffspeicher dienen.

Der Grundkörper besteht bevorzugt aus einem biologisch verträglichen, gewöhnlich abbaubaren Grundmaterial, das mit den später beschriebenen Funktionsträgern kombiniert wird bzw. ist.

Als Basismaterial für die Grundkörper werden vorzugsweise eingesetzt:

- Lignin, Lignin-Derivate, modifizierte Lignine (z.B. funktionalisierte Lignine);
- Polysaccharide, Polysaccharid-Derivate, modifizierte Polysacharide, (funktionalisierte Polysacharide);
- Proteine bzw. proteinhaltige Stoffe, Protein-Derivate, modifizierte Proteine (z.B. decarboxylierte Proteine, funktionalisierte Proteine), Polymine, vorzugsweise biogene Polymine;
- Polypeptide bzw. peptidhaltige Stoffe, Polypeptid-Derivate, modifizierte Polypeptide;
- Polynucleotide bzw. nucleinsäurenhaltige Stoffe, Polynucleotid-Derivate, modifizierte Polynucleotide;
- natürliche Polymere mit glucosidischen Bindungen.

allein oder chemisch kombiniert, oder in Mischungen daraus, sowie mit einer oder weiteren Komponenten und/oder Zuschlagstoffen. Die Molmassen der Grundkörpermaterialien können in einem weiten Bereich von oligomeren bis zu polymeren Formen variieren. Die Molmassenverteilung kann polydispers ausgeführt sein.

Als Funktionsträger bzw. bei den funktionalisierenden Gruppierungen kann es sich um eine oder mehrere der nachfolgenden basischen Austauschgruppen handeln:

- Pyridin-Derivate, z.B. 4-Vinylpyridin, 2-(2aminoethyl)pyridin, u.a.;
- Acrylamid-Derivate, z.B. Trimethylenammoniumpropylacrylamid chlorid, Methylenbisarylamid;
- Alkylamin-Abkömmling, z.B., quarternäre Polyethylenimin, Tetramethyl-dipopylentraimin, Methyldipropylentriamin, NN'-Dimenthylporpandiamin, N-

Methylporpandiamin, Polyethylenpolyamin, Substanzen mit Triethyl-ammonium. Tripropylammonium-Tributylammonium-Gruppierungen, tertiäres Ammoniumchlorid;

- Guanidin-Abkömmling, z.B., N,N'-dicyclguanidin, N,N'-dicylclohexyl-N''-benzylguanidin, Bis(benzylidenamino)guanidin, Bis(poctyloxyben-zylidenamino)-guanidin;
- Trialzol-Abkömmlinge, z.B. 3-Amino-1,2,4-Triazol-modifizierte Harze;
- aminofunktionalisierte Oberflächen, z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan auf Silicagel;
- Harnstoff, Harnstoff-Derivate und Abkömmlinge, Ureide;
- Imin-, Carbamat- und Urethan-Gruppierungen;

aber ebenso saure Austauschgruppen z.B. Carboxyl-, Sulfonsäure-Gruppen, speziell für andere Ionitäten, wobei strahlenchemisch durch geschickte Auswahl von monomere und/oder kurzkettigen Verbindungen auch entweder eine Erhöhung der Ionenanbindungsfähigkeit und/oder besonders vorteilhafte amphotere Eigenschaften der Dünger bzw. Ionenaustauscher erzielbar sind.

Der oder die funktionellen Gruppen können durch direkte chemische Umsetzung in und/oder an den Grundkörpern fixiert und/oder an oder in mindestens einem der möglichen weiteren Komponenten bzw. Zuschlagmaterialien gebunden sein.

Zur Erzielung einer geeigneten technischen Ausführungsform, können Vernetzer oder Molmassen-Expander eingesetzt werden.

Vorzugsweise bestehen diese Materialien aus einem der genannten Grundkörper-Materialien, z.B. Ausflockmittel auf Ligninbasis wie aus Filmbildnern auf Proteinbasis.. Vernetzer können auch anderweitige bi- bzw. polyfunktionelle Verbindungen sein, bevorzugt solche, die im Lebensmittelbereich eingesetzt werden, z.B. Glutaraldehyd.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Dünger ist, dass bei der Gestaltung der ionenaustauschenden bzw. ionenfangenden Stoffe auf die Frage einer möglichen Regenerierbarkeit überhaupt nicht eingegangen zu werden braucht. Die Nutzung der verbrauchten Austauscher als hochwertiger, möglichst bereits mit zeitraumgesteuerter

Abbaubarkeit bzw. Freisetzung der Ionen bzw. der Wirkstoffe gestalteter Langzeitdünger wird erfindungsgemäß erstmals zur Verfügung gestellt.

Die Ionenanbindungskapazitäten können erfindungsgemäß neben einer chemischen Umsetzung mit geeigneten Verbindungen auch durch eine strahlenchemische Funktionalisierung weiter gesteigert werden. Dabei können die chemische Umsetzung und die strahlenchemische Behandlung kumulativ und in jeder geeigneten zeitlichen Abfolge angewandt werden.

Wird die strahlenchemische Behandlung mit einem (Ausgangs)Stoff mit einem gewissen Maß an Ionenbindungsfähigkeiten durchgeführt, so wurde überraschend festgestellt, dass durch eine Bestrahlung mit geeigneten Strahlen, insbesondere mit elektromagnetischen Wellen und mit Teilchenstrahlung eine unerwartete Erhöhung der Ionenbindungsfähigkeiten festgestellt wurde.

Wird die strahlenchemische Behandlung mit einem (Ausgangs)Stoff in Gegenwart von geeigneten Monomeren oder kurzkettigen Verbindungen durchgeführt, ergibt sich ebenfalls überraschend eine deutliche Erhöhung der Ionenbindungsfähigkeiten des behandelten Stoffs. Als Beispiele für geeignete monomere Verbindungen, die geeignet sind, die Anionenbindungsfähigkeiten des (Ausgangs)Stoffs deutlich zu erhöhen, seien hier 4-Vinylpyridin, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylallylammoniumchlorid, 2-Methoxyacryloxyethyltrialkylammonium, Trimethylmethacrylimid und Trimethylamin-4-vinylbenzimid genannt. Als Beispiele für monomere Verbindungen, die geeignet sind, die Kationenbindungsfähigkeiten des (Ausgangs)Stoffs deutlich zu erhöhen, seien hier die Acrylsäure und die Methacrylsäure genannt. Unter den geeigneten kurzkettigen Verbindungen seien hier nur die di-, tri- oder tetra-funktionellen Urethanacrylate sowie die aliphatischen Urethanacrylate erwähnt.

Soll eine biologische Abbaubarkeit des Düngers bzw. des Ionenaustauschers erhalten bleiben, ist es von Vorteil wenn dadurch vorwiegend momonere oder kurzkettige Verbindungen an den Körper gebunden werden. Es wurde überraschenderweise gefunden, dass dies auch bei entsprechender strahlenchemischer Behandlung unter Einsatz von elektromagnetischer

Strahlung oder Partikelstrahlung, insbesondere unter Einsatz von Gammastrahlen erreichbar ist. Hierbei wurde überraschenderweise auch gefunden, dass durch geschickte Auswahl von Monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen, gemischte Funktionalisierungen für Anionen und Kationen erreichbar sind, d.h. es wurden überraschend gute amphotere Dünger bzw. Ionenaustauscher erhalten, die auf konventionellem Wege bisher nicht darstellbar waren.

Kommt es auf eine biologische Abbaubarkeit nicht an oder ist sie sogar unerwünscht, kann man für die Anbindung der Funktionsgruppen dagegen auch auf alle geeigneten, auch polymeren Verbindungen zurückgegriffen werden.

Für die Wahl der geeigneten Strahlung sowie deren Dosierung spielt naturgemäß das Ausgangsmaterial und die gegebenenfalls zugegebenen Monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen eine wichtige Rolle. Durch die strahlenchemische Behandlung z.B. mit Gamma-Strahlung kann es zu einer Volumenvergrößerung des behandelten Stoffes kommen. Dies kann je nach Ausgangsstoff durchaus vorteilhaft sein, da so die Oberfläche des Stoffes insgesamt vergrößert wird und damit auch die für einen Ionenaustausch bzw. für eine Ionenbindung zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird.

Im nachfolgenden wird die Erfindung durch einige wenige der vielen möglichen Beispiele erläutert. Die Beispiele dienen ausschließlich der Veranschaulichung der Erfindung und dürfen in keiner Weise einschränkend interpretiert werden.

Beispiel 1

Ein Körper, für eine der bevorzugten Lösungen aus einer vernadelten Mischung von Flachs- und Hanffasern (die im vorliegenden Beispiel wegen ihrer unterschiedlichen Stabilität in einem Feuchteumfeld gewählt wurde). Neben den üblichen anionenbindenden Austauscherharzen wurde eine Ankergruppe hinzugefügt, die eine Befestigung dieser Harze am Grundmaterial und dadurch eine Vermehrung der Ionenandockpunkte ermöglicht. Diese Ankergruppe besteht vorzugsweise aus einer ungesättigten Struktur, herstellbar beispielsweise durch N-Alkylierung von sekundären Aminen mit Olefinen und Formaldehyd zwecks anschließender Quaternisierung des erhaltenen tertiären Amins über eine strahlenchemische Funktionalisierung, vorwiegend mit Gammastrahlen. Vom Ergebnis her, haben sich die

Gruppen für das Andocken von Ionen deutlich erhöht und ist die Aufnahmekapazität von Nitraten um 30-50% gegenüber einem nicht strahlenbehandelten Material gestiegen.

Beispiel 2

In einem zweiten Versuch wurden mit Faserpellets und sogenannte Schäben aus der Hanffertigung Versuche durchgeführt, in denen ebenfalls neben den anionenbindenden Harzen, Ankergruppierungen für die Funktionsharze, allerdings durch rein chemische Umsetzung (z.B. Aldehyde, über Reaktionen zu sogenannten Schiffschen Basen). Auch hier konnte die Aufnahmekapazität durch die zusätzlichen Andockpunkte um ca. 20% gegenüber solchen ohne Ankergruppierungen erhöht werden. Durch das Vermischen von Schäben, die eine hohe Aufnahmekapazität von Feuchtigkeit haben, und Pellets aus Faserstäuben, die sich schnell auflösen, wurde die unterschiedliche Abbaubarkeit im mikrobiellen Umfeld herbeigeführt.

Beispiel 3

Diese bereits guten Ergebnisse waren in einem weiteren Versuch noch zu steigern, durch zusätzliche anionenfangende, salzbildende Substanzen, die den Fängerharzen hinzugefügt wurden in Form von Harnstoff bzw. Harnstoffderivaten, insbesondere solchen auf Basis Isobutylidendiharnstoff.

Weitere biokompatible bzw. biologisch abbaubare Grundmaterialien, die sich für den ins Auge gefaßten Anwendungszweck als besonders geeignet erwiesen haben sind Ligninprodukte sowie Proteine wie z.B. Gelantine, vorzugsweise auch Kombinationen aus Lignen und Proteinen.

Beispiel 4

Ligninpulver wurde mit einem quaternisierten Metacrylat Monomer imprägniert und strahlenchemisch funktionalisiert, anschließend aufgereinigt und in einem Fluid eingebracht, um die Ionen aufzunehmen. Die Kapazitätsaufnahme dieser Anionen ist dabei auch abhängig vom Gehalt des funktionalisierten Monomers.

Beispiel 5

In einem ähnlichen Versuch wurde Gelantine mit einem quaternisierten Metyl-diethyl-butylen-amin imprägniert und strahlenchemisch behandelt. Auch hier wurde eine signifikante Erhöhung der Ionenaufnahmekapazität erreicht.

Beispiel 6

Weitere Sonderformen, um Aufnahmekapazitäten zu beeinflussen, sind eine Vorbehandlung des Lignins bzw. Proteins, z.B. durch Behandeln mit Glutaraldehyd, z.B. als Überzug für feste Trägermaterialien wie Tonmineralien, Schäben, Strohfasern, Schwämme. Diese werden dabei erst mit Proteinen überzogen und durch Vernetzung dieses Überzuges mit Glutaraldehyd fixiert, um sie anschließend eventuell noch strahlenchemisch zu funktionalisieren.

Beispiel 7

Es wurde Grundmaterial mit herkömmlichen strahlenchemisch vernetzbaren Monomeren ohne quaternäre Amoniumgruppen zur Erhöhung und zur Vereinheitlichung der chemischen Reaktivität imprägniert und nachfolgend eine quaternäre Verbindung über eine gruppenspezifische Ankopplungsreaktion angekoppelt.

Patentansprüche

1. Düngemittel, gekennzeichnet durch
zumindest einen biologisch abbaubaren Grundkörper mit zum Ionenaustausch befähigten und oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, an denen für das Pflanzenwachstum unmittelbar oder mittelbar förderliche Ionen, vorzugsweise Nitrat-, Ammonium-, Phosphat-, Magnesium- und/oder Kaliumionen angelagert sind.

2. Düngemittel, gekennzeichnet durch
zumindest einen bodenverträglichen Grundkörper mit zum Ionenaustausch befähigten und oder fangenden funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, an denen für das Pflanzenwachstum unmittelbar oder mittelbar förderliche Anionen, vorzugsweise Nitrat-Ionen, angelagert sind.

3. Düngemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
die Basis des zumindest einen Grundkörpers vorzugsweise Lignin(e), Polysaccharid(e), natürliche(s) Polymer(e) mit glycosidischen Bindungen, Protein(e), Polypeptid(e) und/oder Polynucleotid(e) bildet bzw. bilden.

4. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass
es zumindest eine weitere Komponente aus zumindest einem organischem und/oder anorganischem Material enthält, wobei das zumindest eine organische und/oder anorganische Material auch wirkstoffhaltige Zersetzungsprodukte liefern und/oder als Speicher für Wirkstoffe dienen kann.

5. Düngemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
die zumindest eine weitere Komponente überwiegend Faserstrukturen, und/oder Pflanzenbestandteile und/oder deren Abkömmlinge und/oder eine oder mehrere anorganische Materialie(n) wie Ton(e), Tonmineral(e), Schichtsilikat(e), Stein(e), Schlacke(n), Steinmehl(e), Metall(e) und/oder Mineral(e) enthält.

6. Düngemittel nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass
die zumindest eine weitere Komponente überwiegend ein ionenanbindungserhöhender Zuschlagstoff ist, vorzugsweise zur Bildung schwerlöslicher Salze, und/oder

zumindest eine Einschlussverbindung wie z.B. ein Cyclodextrin, und/ oder zumindest ein weiterer zur Ionenimmobilisierung befähigter Stoff.

7. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen vorwiegend Pyridin-, Acrylamid-, Amin-, Guanidin-, Triazol-, Harnstoff-, Imin-, Carbamat-, Urethan-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäure-Gruppen enthalten und an den zumindest einen Grundkörper und/oder die zumindest eine weitere Komponente gebunden sind.

8. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weitere Komponente biologisch abbaubare Mikrokapseln enthält, in denen Bakterien, insbesondere Stickstoff fixierende Bakterien, Pilze, Pilzsporen, Sterilisierungsmittel, Pflanzenhormone, Vitamine, Aminosäuren, Insektizide, Fungizide, Pestizide und/oder Nematizide enthalten sind.

9. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen auf dem zumindest einen Grundkörper und/oder der zumindest einen weiteren Komponente in Form eines Films bzw. einer Umhüllung vorhanden sind.

10. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest eine Grundkörper mit zum Ionenaustausch und/oder Ionenfangen befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, die zumindest eine weitere Komponente aus einem organischem und/oder anorganischem Material, der zumindest eine ionenanbindungserhöhende Zuschlagstoff und/oder die Mikrokapseln so gewählt sind, dass die Abgabe der Ionen, die Freisetzung der zumindest einen weiteren Komponente und/oder der biologische Abbau der biologisch abbaubaren Komponenten des Düngemittels bei Anwendung des Düngemittels in unterschiedlichen Zeiträumen erfolgen kann.

11. Düngemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeiträume der biologischen Zersetzung und/oder der Wirkstofffreisetzung durch zusätzliche Maßnahmen wie Filmbildung oder Umhüllung verlängert werden.

12. Düngemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es eine weitere Komponente enthält, welche die Zeiträume der biologischen Zersetzung und/oder der Wirkstofffreisetzung steuert.

13. Düngemittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest eine Grundkörper, die zumindest eine weitere Komponente, der zumindest eine ionenanbindungserhöhende Zuschlagstoff und/oder die Mikrokapseln bei Anwendung des Düngers Wirkstoffe freisetzen bzw. bei ihrem biologischen Abbau in solche umgewandelt werden.

14. Düngemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es allein oder aus Mischungen unterschiedlicher Körper in Form von losem Pulver, Schaum, aufgeschäumten natürlichen oder mit natürlichen Polymeren vermischten synthetischen Polymeren, kompaktierten Pellets, Gelen, Granulaten, spritzgegossenem und/oder extrudiertem Strang, textilem Gebilde und/oder jeder weiteren beliebigen geometrischen Form vorliegt.

15. Düngemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der zum Ionenaustausch befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen an bzw. auf den Körpern auf denen sich die funktionellen Gruppen und/oder Strukturen befinden, durch chemische Umsetzung und/oder durch strahlenchemische Behandlung erhöht ist.

16. Düngemittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch die strahlenchemische Behandlung in Gegenwart von monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen, die Zahl der zum Ionenaustausch und oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen an bzw. auf den Körpern auf denen sich die funktionellen Gruppen und/oder Strukturen befinden, erhöht ist.

17. Verwendung des Düngemittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Düngung von Pflanzen.

18. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels für Pflanzen, welches die folgenden Schritte enthält:

Einbringen zumindest eines biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoffs mit Ionenaufnahmefähigkeit in ein ionenhaltiges Fluid;
Aufnehmen von zumindest einer Ionenart, die für das Wachstum von Pflanzen unmittelbar oder mittelbar förderlich ist, aus dem Fluid in oder an den biologisch abbaubaren und/oder bodenverträglichen Stoff;
Gewinnen des mit der zumindest einen Ionenart beladenen Stoffs aus dem Fluid.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der biologisch abbaubare und/oder bodenverträgliche Stoff vorwiegend stickstoffhaltige Ionen, vorzugsweise Nitrat, aus dem Fluid aufnimmt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine weitere Komponente aus einem organischem und/oder anorganischem Material zugegeben wird, wobei das zumindest eine organische und/oder anorganische Material auch wirkstoffhaltige Zersetzungsprodukte liefern und/oder als Speicher für Wirkstoffe dienen kann.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als zumindest eine weitere Komponente überwiegend Faserstrukturen, Pflanzenbestandteile und/oder deren Abkömmlinge, und/oder eine oder mehrere anorganische Materialie(n) wie Ton(e), Erde(n), Lava, Tonmineral(e), Feldspat, Schichtsilikat(e), Stein(e), Steinmehl(e), Schlacke(n), Metall(e) Mineral(e) und/oder Molsiebe zugegeben wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Einbringen in das Fluid zur Erhöhung der Ionenaufnahmekapazität zumindest ein ionenbindungserhöhender Stoff, vorwiegend zur Bildung schwerlöslicher Salze, und/oder zumindest eine Einschlussverbindung wie z.B. ein Cyclodextrin, und/ oder zumindest ein weiterer zur Ionenimmobilisierung befähigter Stoff zugegeben wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente biologisch abbaubare Mikrokapseln zugegeben werden, in denen Bakterien, insbesondere Stickstoff fixierende Bakterien, Pilze, Pilzsporen, Sterilisierungsmittel, Pflanzenhormone, Vitamine, Aminosäuren, Insektizide, Fungizide, Pestizide und/oder Nematizide enthalten sind.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass Körper in Form von losem Pulver, Schaum, aufgeschäumten natürlichen oder mit natürlichen Polymeren vermischten synthetischen Polymeren, kompaktierten Pellets, Gelen, Granulaten, spritzgegossenem und/oder extrudiertem Strang, textilem Gebilde und/oder jeder weiteren beliebigen geometrische Form sowie Mischungen daraus verwendet werden.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Stoff bzw. das Stoffgemisch gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 vor dem Einbringen in das Fluid in ein nur für Fluide durchlässiges Material gehüllt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen an bzw. auf den Körpern auf denen sich die funktionellen Gruppen und/oder Strukturen befinden, durch eine weitere chemische Umsetzung und/oder strahlenchemische Behandlung erhöht wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Umsetzung und/oder strahlenchemische Behandlung in Gegenwart von monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen durchgeführt wird.

28. Ionenaustauscher mit zum Ionenaustausch und/oder Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen, durch chemische Umsetzung und/oder durch strahlenchemisch Behandlung erhöht ist.

29. Ionenaustauscher nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine strahlenchemische Behandlung in Gegenwart von monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen erhöht ist.

30. Verfahren zur Herstellung eines Ionenaustauschers, insbesondere nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass bei zumindest einem Stoff mit zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung

befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen und/oder Strukturen durch eine weitere chemische Umsetzung und/oder strahlenchemische Behandlung erhöht wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die strahlenchemische Behandlung in Gegenwart von vorzugsweise monomeren und/oder kurzkettigen Verbindungen durchgeführt wird, wodurch die Zahl der zum Ionenaustausch und/oder zur Ionenanbindung befähigten funktionellen Gruppen bzw. Strukturen erhöht wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass für die strahlenchemische Behandlung elektromagnetische Strahlung, insbesondere Gamma-Strahlung verwendet wird.