



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 859 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3075/88

(51) Int.Cl.⁵ : C09K 17/00
C05G 3/04

(22) Anmeldetag: 16.12.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1991

(45) Ausgabetag: 10. 7.1992

(56) Entgegenhaltungen:

DD-PS 96226 US-PS4368136

(73) Patentinhaber:

BRIGL & BERGMÄISTER PAPIERFABRIK AG.
A-8712 NIKLASDORF 67, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

WURZ ERICH DIPLO.ING. DR.
NIKLASDORF, STEIERMARK (AT).

(54) BODENVERBESSERUNGSMITTEL

(57) Chelatkomplexe bildendes Bodenverbesserungsmittel, welches als Wirkkomponente wenigstens einen wasserlöslichen Cellulose-Mischether enthält, der mit die Wasserlöslichkeit und/oder den enzymatischen Abbau erhöhenden Substanzen, vorzugsweise Spacersubstanzen und/oder Harnstoff, substituiert bzw. versetzt ist.

AT 394 859 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Chelatkomplexe bildendes Bodenverbesserungsmittel.

Nach bisher bekannten Erkenntnissen wird das Waldsterben durch zahlreiche Umweltfaktoren hervorgerufen, die nur sehr langsam abgebaut werden können. Es ist daher wünschenswert, die Vitalität der Bäume zu steigern, wobei z. B. aus Nadelanalysen hervorgeht, daß ein Mangel an essentiellen Elementen und Pigmentfarbstoffen herrscht. Es wird daher eine Zunahme der Chlorophyll-Carotinbildung als positive Wachstumsfaktoren und eine Abnahme der Xanthine als negative Faktoren angestrebt.

Nun wird aber der Einsatz von bekannten Düngemitteln mit seinen hohen Einsatzmengen infolge der negativen Auswirkungen auf das Grundwasser abgelehnt, wodurch diese als „Kunstdünger“ bezeichneten klassischen Düngemittel im Waldbesitz nicht eingesetzt werden.

Es wird nunmehr versucht, mit Hilfe der sogenannten „Agro-Biotechnologie“ ein entsprechendes Gesunden der Pflanzen herbeizuführen. Ein Beispiel dafür ist die Aktivierung der Mycorrhiza-Wurzelpilz durch Eiweiß, wobei die den Celluloseabbau bewirkenden Enzyme, also die Zellulasen, gebildet werden, sodaß die Wurzellöslichkeit von den Nährstoffen verbessert werden. Diese Abbauprodukte der Cellulose und Hemicellulosen bilden dann Chelatkomplexe (Mg, Ca, Mn, Fe usw.). Diese Chelatkomplexbildner fördern somit den Transport und das Wurzel-aufnahmevermögen von Nährstoffen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen derartigen Chelatkomplexbildner zu schaffen, welcher sowohl eine bessere Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen als auch eine Verbesserung des Bodens als solchen erzielt.

Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das Chelatkomplexe bildende Bodenverbesserungsmittel als Wirkkomponente wenigstens einen wasserlöslichen Cellulose-Mischether enthält, der mit die Wasserlöslichkeit und/oder den enzymatischen Abbau erhöhenden Substanzen, vorzugsweise Spacersubstanzen und/oder Harnstoff, substituiert bzw. ersetzt ist. Diese Mischether sind durch Cellulasen leicht abbaubar, wobei dadurch der Transport von Magnesium, Calcium und Spurenmetallen durch das Wurzelsystem über die Nährstofflösung so verbessert wird, daß schon innerhalb einer Vegetationsperiode der Anteil an Farbpigmenten sich nahezu verdoppelt. Dieser Zuwachs an Farbpigmenten ist die Basis eines aktiven Holzzuwachses, da Chlorophyll als Lichttransformator die Bildung von Cellulose positiv beeinflußt. Die die Wasserlöslichkeit erhöhende Spacer-Substanz ergibt dabei eine Aufweitung des Celluloseräumgitters, sodaß die vorerwähnten Substitutionsgrade mit Sulfogruppen und/oder Aminogruppen in einem niedrigen Bereich gehalten werden können, wobei trotzdem die Wasserlöslichkeit des Cellulose-Mischethers gegeben ist.

Die die enzymatische Zugänglichkeit des bzw. der Cellulose-Mischether erhöhende Substanz, z. B. Harnstoff, dient dabei in Lösung nicht in erster Linie als Stickstofflieferant für den Boden, sondern wirkt als Lösungsvermittler für den niederveretherten Mischether, wodurch die enzymatische Abbaubarkeit durch die Cellulase wesentlich verbessert wird. Es wird nämlich der Lösungszustand des Mischethers, also das Sol-Gel-Verhältnis für eine besonders gute Wirksamkeit der Cellulasen verbessert.

Der Einsatz von Chelatkomplexbildnern in Mikronährstoffdüngemitteln ist in Verbindung mit Sulfatablauungen bekannt, wobei allerdings nach einem entsprechenden Vorbereitungsverfahren diese Chelatkomplexbildner lediglich als Nährstofflieferant dienen, die Bodenstruktur jedoch nicht verbessern. Weiters ist auch der Einsatz von Cellulosemischethern bekannt, jedoch dienen bei den bekannten Ausbildungen diese Gelzusammensetzungen als Trägerflüssigkeiten für Sand und andere spezielle Medien. Auch hier ist von einer Bodenverbesserung im Sinne der Optimierung der Wachstumsbedingungen von Pflanzen keine Rede.

Vorteilhafterweise kann der Cellulose-Mischether mit Amino- und oder Sulfogruppen, vorzugsweise mit einem Substitutionsgrad von Amino- bzw. Sulfogruppe : Molglukose von 0,1 bis 0,6 bzw. 0,2 bis 0,6 substituiert sein. Aufgrund der Substitution mit Amino- und oder Sulfogruppen, insbesondere mit dem niedrigen Substitutionsgrad, wird ein guter enzymatischer Abbau des Cellulose-Mischethers erreicht. Besonders vorteilhaft kann dabei die Spacer-Substanz eine, vorzugsweise durch Aminogruppen substituierte Kohlenwasserstoffkette sein, wobei der durchschnittliche Substitutionsgrad von Aminogruppe : Mol Glucose vorzugsweise 0,01 bis 0,1 beträgt. Ein derartiges Bodenverbesserungsmittel kann folgende Zusammensetzung aufweisen: Cellulose-Mischether etwa 70 %, Kaliumphosphat etwa 16 %, Kaliumchlorid etwa 10 % und Propyl-dihydroxi-sulfonsäures Natrium etwa 4 %, wobei das Mittel in 10%iger Lösung nach Höpper bei 20° eine Viskosität von etwa 10 mPa.s aufweist. Bevorzugt kann dabei die Menge an enzymatische Zugänglichkeit erhöhende Substanz etwa der Menge an Cellulose-Mischether entsprechen.

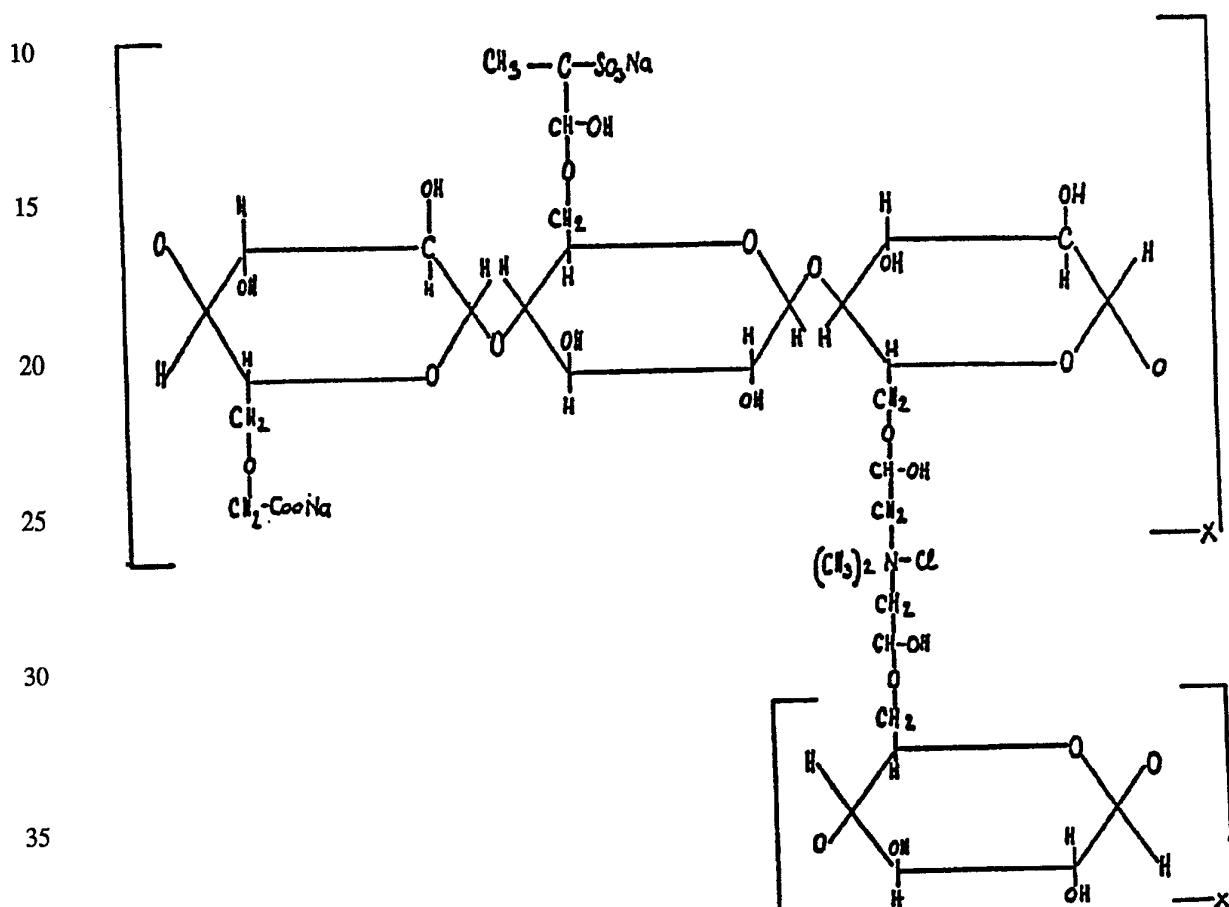
Ein erfundungsgemäßes, mit der die enzymatische Zugänglichkeit erhöhenden Substanz versehenes Bodenverbesserungsmittel kann dabei folgende Zusammensetzung aufweisen: Cellulose-Mischether etwa 43 %, Kaliumphosphat etwa 8 %, Kaliumchlorid etwa 5 %, Propyl-dihydroxy-Sulfonsäure etwa 2 %, Harnstoff etwa 42 %, wobei in 10%iger Lösung eine Viskosität von etwa 3,5 mPa.s vorherrscht.

Wie aus den beiden Rezepturen hervorgeht, werden die bei der Cellulose-Mischether-Produktion anfallenden Beiprodukte, wie Kaliumphosphat, Kaliumchlorid oder Propyl-dihydroxi-Sulfonsäure durch den Harnstoff sozu-

sagen „verdünnt“, sodaß das durch mit Harnstoff versetzte Bodenverbesserungsmittel sich hervorragend als Biokomplexbildner für verschiedene biochemische Vorgänge, wie Bodenaktivierung, Humusbildung und Abwasseraufbereitung eignet. Die bei der Veretherungsreaktion auftretenden Beiprodukte sind dabei in einer solchen Form, daß sie den behandelnden Boden nicht belasten und nicht als Störstoffe wirken.

5

Der in dem erfindungsgemäßen Bodenverbesserungsmittel enthaltene Cellulose-Mischether kann dabei etwa folgende Struktur aufweisen.



40

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bodenverbesserungsmittels wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

400 kg Buchenkunstseiden-Zellstoff werden in einem Reaktionskollergang, wie er z. B. in dem österr. Patent Nr. 170258 beschrieben ist, mit 330 kg Wasser, 0,05 kg Polyglykolether, je 100 g Kupfersulfat und Mangansulfat und 20 kg gelöstem Diallyl-Dimethylammoniumchlorid 1 Stunde lang angekollert. Dann werden 240 kg Kalilauge (48 Gew.-%) mit 150 l Wasser verdünnt und zur Bildung der Alkalizellulose dem Reaktionskollergang zugesetzt. Nach der Alkalisierung der Cellulose wird 140 kg Natriummonochloracetat zur Veretherung hinzugefügt und reagieren gelassen. Nach einer Stunde Alkalisierung werden 80 kg methallylsulfonsaures Natrium, 12 kg Kaliumpersulfat und 4 kg Harnstoff eingetragen. Nach 2 h Reaktionszeit werden zur Verdichtung des sehr lockeren Reaktionsproduktes 100 kg gereinigte niederviskose Carboximethylcellulose im Kollergang zugesetzt. Nach weiteren 4 h Nachreife in einem Reifemischer wird in dieser Anlage mit 200 kg Monokaliumphosphat neutralisiert.

50

Nach diesen Reaktionen wird über Trocknung und Mahlung das Fertigprodukt herausgearbeitet.

Das Sulfonierungsmittel methallylsulfonsaures Natrium kann dabei wenigstens teilweise durch das Natriumsalz der Vinylsulfinsäure ersetzt werden. Gleichfalls kann das Veretherungsmittel, nämlich die Monochloressigsäure, wenigstens teilweise durch ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise Dimethylacrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure ersetzt werden.

55

Bei dem erfindungsgemäßen Bodenverbesserungsmittel liegt somit ein Cellulose-Mischether mit Reaktionskomponenten Amino-Sulfo-Carboxi-Methylcellulose vor. Dieser Mischether ist dabei so aufgebaut, daß ein rascher

5 Aufbau der Kettenmoleküle durch Cellulase gegeben ist. Es resultiert damit ein Ionentausch im Molekularbereich der Glucose und Cellulose mit den oben angeführten Reaktionsgruppen. Dieser Cellulose-Mischether besitzt dabei die Eigenschaft, die Elemente des Bodens, wie z. B. Calcium, Magnesium und Spurenmetalle in eine wurzellösliche Form zu bringen, wodurch die Vitalität und das Wachstum von verschiedenen Pflanzen in Wald und Feld gefördert wird. Der Zusatz von Harnstoff verbessert die Reaktionsfähigkeit durch Verbesserung des Lösungszustands im Sinne der enzymatischen Zugänglichkeit. Es werden dadurch eine Bodenaktivierung bei Wald und Feld sowie eine Verbesserung der Humusbildung aus Müll erzielt.

10 Weiters ist eine Kombination mit klassischen Düngemitteln möglich und es wird eine biologische Abwasser-
aufbereitung im Sinne der Abbauaktivierung organischer Substanzen erzielt. Schließlich kann die Herabsetzung des
Abbaues von Hemicellulosen durch Bleichchemikalien erreicht werden.

15 Versuche in Topfkulturen von Raps zeigten bei Gabe des erfundungsgemäßen Bodenverbesserungsmittels eine
signifikante Zunahme des Frischgewichtes der Pflanzen ab den Keimblättern. Auch hinsichtlich der Blattfläche
konnte bei Anwendung des erfundungsgemäßen Bodenverbesserungsmittels eine deutliche Vergrößerung gegenüber unbehandelten Vergleichsproben festgestellt werden. Ein weiterer Hinweis auf den besseren Gesundheitszustand
der Pflanzen ist auch in der statistisch gesicherten Zunahme an Pigmenten zu erblicken, wobei diese Pigmentzu-
nahme sowohl bei Topfkulturen als auch bei Freilandversuchen, u. a. auch an Nadelholzkulturen, festgestellt werden
konnte.

20 PATENTANSPRÜCHE

1. Chelatkomplexe bildendes Bodenverbesserungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkkomponente
wenigstens einen wasserlöslichen Cellulose-Mischether enthält, der mit die Wasserlöslichkeit und/oder den
enzymatischen Abbau erhöhenden Substanzen, vorzugsweise Spacersubstanzen und/oder Harnstoff, substituiert
bzw. versetzt ist.

2. Bodenverbesserungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Cellulose-Mischether mit Amino-
und/oder Sulfogruppen, vorzugsweise mit einem Substitutionsgrad von Amino- bzw. Sulfogruppe zu Mol Glucose
von 0,1 bis 0,6 bzw. 0,2 bis 0,6, substituiert ist.

3. Bodenverbesserungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Spacersubstanz eine,
vorzugsweise durch Aminogruppen substituierte Kohlenwasserstoffkette ist, wobei der durchschnittliche Substi-
tutionsgrad von Aminogruppe von Mol Glucose vorzugsweise 0,01 bis 0,1 beträgt.

35 4. Bodenverbesserungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Zusammensetzung
aufweist:

Cellulose-Mischether	etwa 70 %
Kaliumphosphat	etwa 16 %
Kaliumchlorid	etwa 10 %
Propyl-dihydroxi-sulfonsaures Na	etwa 4 %

und in 10%iger Lösung nach Höppler bei 20 °C eine Viskosität von etwa 10 mPa.s besitzt.

45 5. Bodenverbesserungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an
enzymatische Zugänglichkeit erhöhende Substanz etwa der Menge an Cellulose-Mischether entspricht.

6. Bodenverbesserungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Zusammensetzung
aufweist:

Cellulose-Mischether	etwa 43 %
Kaliumphosphat	etwa 8 %
Kaliumchlorid	etwa 5 %
Propyl-dihydroxi-Sulfosäure	etwa 2 %
Harnstoff	etwa 42 %

und in 10%iger Lösung eine Viskosität von etwa 3,5 mPa.s besitzt.

AT 394 859 B

7. Verfahren zur Herstellung eines Bodenverbesserungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsmittel methallylsulfonsaures Natrium und vorzugsweise Kaliumpersulfat zur Aktivierung der Doppelbindungen eingesetzt wird.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß methallylsulfonsaures Natrium wenigstens teilweise durch das Natriumsalz der Vinylsulfinsäure ersetzt wird.

10 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die in an sich bekannter Weise als Veretherungsmittel eingesetzte Monochloressigsäure wenigstens teilweise durch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise Dimethylacrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, ersetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55