

Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Beschichtetes Schneegranulat

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Schneegranulate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunstschnee. Des Weiteren betrifft die Erfindung neuen Kunstschnee sowie dessen Herstellung und Verwendung. D2 beschreibt superabsorbierende Polymere aus vernetzten Polyacrylaten und Polyacrylamiden, sowie Verfahren zu deren Herstellung. Des Weiteren wird deren mögliche Verwendung zur Herstellung von Kunstschnee diskutiert.

Die durch das in D2 offenbarten Verfahren hergestellten granulären Polyacrylate eignen sich jedoch nicht für die Herstellung von Kunstschnee von ausreichender Qualität in Bezug auf die Gleiteigenschaften des Kunstschnees.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Schneegranulate bereitzustellen, die auf Polyacrylatbasis hergestellt sind und trotzdem gute Eigenschaften des Kunstschnees in Bezug auf Dichte, Härte, Verkleben und besonders seine Gleiteigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde wie folgt gelöst:

Wir haben eine Möglichkeit gefunden, Kunstschnee, der einen ähnlichen kinematischen Reibungskoeffizienten (μ_k) wie Naturpulverschnee und gute Eigenschaften hinsichtlich des Darübergleitens auf Skiern aufweist, sowie künstliche Schneegranulate zur Herstellung von derartigem Schnee bereitzustellen. Ein Schneegranulat ist ein kugelförmiges Teilchen aus einem superabsorbierenden Polymer, das große Mengen Wasser absorbieren kann. Das Schneegranulat behält nach der Absorption des Wassers seine ursprüngliche Kugelform. Außerdem kleben die Schneegranulate nicht aneinander.

Die superabsorbierenden Polymere umfassen Homopolymere oder Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuresalze oder Methacrylsäuresalze. Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind bevorzugt. Wie Sie wahrscheinlich wissen, handelt es sich bei Copolymeren um Polymere, in denen das Polymer aus einer Kombination von zwei verschiedenen Monomeren gebildet wird, die zusammen polymerisiert werden, wodurch ein Polymer entsteht, in dem die verschiedenen Monomereinheiten vermischt sind. Bevorzugt sind Polymere in Form kugelliger Granulate. Solche kugelförmigen Granulate werden durch Umkehrphasen-Polymerisation hergestellt, wobei die Polymerisation in einem Zweiphasensystem stattfindet, enthaltend eine wässrige Phase und eine Phase, die ein organisches Lösungsmittel umfaßt. Bei einer derartigen Umkehrphasen-Polymerisation wird ein hydrophiles Monomer in Wasser gelöst. Diese Lösung wird dann in einer kontinuierlichen hydrophoben Ölphase emulgiert. Die Polymerisation wird dadurch erleichtert, dass ein wasserlöslicher Initiator, z.B. ein wasserlösliches Persulfat (wie Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat) oder Wasserstoffperoxid eingesetzt wird. Die Gegenwart eines solchen Initiators ist wesentlich. Die Menge muss im Bereich von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 1,0 Gew.-% liegen, bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomers.

Die Konzentration der Monomere (Acrylsäure, Methacrylsäure oder Salze davon) in der wässrigen Lösung liegt bevorzugt bei 35 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 40 bis 70 Gew.-%. Es versteht sich, dass bei der Herstellung eines Copolymers eine Mischung der verschiedenen Säuren oder Salze eingesetzt wird.

Die zweite Phase der Umkehrphasen-Polymerisation wird durch ein aliphatisches organisches Lösungsmittel gebildet. Für die Umkehrphasen-Polymerisation geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan oder alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dekalin. Das bevorzugte Lösungsmittel ist n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan.

Wesentlich ist, dass das erhaltene Polymer mithilfe eines Vernetzers vernetzt wird, damit superabsorbierende Polymere entstehen. Vernetzungen sind kovalente Bindungen, die eine Polymerkette mit einer anderen verbinden. Für die Herstellung unserer Schneegranulate benötigt der Vernetzer zwei Hydroxylgruppen, die mit der Carboxylgruppe oder der Carboxylatgruppe des Polymers reagieren können. Als Vernetzer müssen lineare Alkandiole mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Butandiol hat sich als sehr guter Vernetzer erwiesen.

Die Vernetzermenge muss je nach dem eingesetzten Vernetzer im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Polymermenge liegen. Bei einer Menge unter 0,05 Gew.-% wird die mechanische Festigkeit der wassergequollenen Granulate schlecht. Bei einer Menge über 2 Gew.-% wird die Vernetzungsdichte zu hoch, wodurch das Wasserabsorptionsvermögen beträchtlich abnimmt. Der Vernetzungsgrad ist für die Form der Granulate sehr wichtig.

Die Vernetzung kann in Gegenwart einer festen anorganischen Substanz, z.B. Graphit, Talk, Hydrotalcit oder pulverisiertes Siliciumdioxid durchgeführt werden. Die Gegenwart dieser anorganischen Stoffe erhöht die Fließfähigkeit der erhaltenen Granulate. Bevorzugt sind die anorganischen Materialien Graphit und Hydrotalcit, und zwar aufgrund ihrer Schichtstruktur. Solche anorganischen Materialien liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Reaktionsmischung vor.

Superabsorbierende Polymere, wie oben beschrieben, sind im Stand der Technik wohlbekannt. Zwei solcher superabsorbierenden Polymere sind unter den Marken Sorbeau® und Wassersorb® im Handel erhältlich. Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist ebenfalls bekannt, wie aus Dokument D2 ersichtlich.

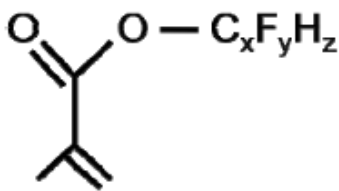
Die oben beschriebenen superabsorbierenden Polymere als solche eignen sich zur Verwendung als Kunstschnee, sie ergeben aber kein Produkt, das echtem Schnee in irgendeiner Weise ähnlich ist. Um die oben genannten Eigenschaften zu erhalten, müssen die Granulate aus superabsorbierendem Polymer mit einem fluorhaltigen Polymer oder einem Silikonöl beschichtet werden. Diese Beschichtung gewährleistet, dass die einzelnen Granulate nicht aneinanderkleben. Die Beschichtung verbessert auch die Gleiteigenschaften des Schnees. Die Oberflächenbeschichtung wird nach dem Umkehrphasen-Polymerisationsverfahren aufgebracht, indem die Granulate mit einer aliphatischen Kohlenwasserstofflösung in Kontakt gebracht werden, in der das

fluorhaltige Polymer oder das Silikonöl gelöst ist. Andere superabsorbierende Polymere sind mit dieser Beschichtung nicht kompatibel.

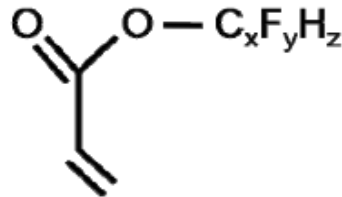
Die Menge an fluorhaltigem Polymer oder Silikonöl liegt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des superabsorbierenden Polymers. Bei einer Menge unter 0,1 Gew.-% lässt sich keine Verbesserung der Gleiteigenschaften auf Skiern erkennen. Andererseits kann bei einer Menge über 10 Gew.-% keine weitere Verbesserung der Gleiteigenschaften gemessen werden.

Als fluorhaltige Polymere eignen sich auf Fluoralkyl(meth)acrylat basierende Polymere und Copolymere, die durch Polymerisation eines auf fluorhaltigen (Meth)acrylats als Monomer erhalten werden. Die Fluoralkylgruppe hat 1 bis 5 Kohlenstoffatome und mindestens 2 Fluoratome. Die Polymere werden auf ein Molekulargewicht zwischen 500 und 5 000 polymerisiert, sodass sie die Konsistenz einer viskosen Flüssigkeit haben. Die eingesetzten Monomere haben die folgenden allgemeinen Formeln:

(Formel (i) = Methacrylat und Formel (ii) = Acrylat):



(i)



(ii)

wobei: $x = 1$ bis 5, $y \geq 2$, $y+z = 2x+1$.

Das bevorzugte fluorhaltige Polymer ist ein aus einem Fluoralkyl(meth)acrylat gewonnenes Acryl(co)polymer, bei dem die Fluoralkylgruppe 3 Fluoratome und 2 bis 4 Kohlenstoffatome hat. Die Monomere und Polymere sind bei Halopol Inc. erhältlich. Wir glauben, dass sämtliche fluorhaltigen Polymere anstatt von auf Fluoralkyl(meth)acrylat basierenden Polymeren und Copolymeren verwendet werden können.

Wie oben erwähnt, kann statt des fluorhaltigen Polymers auch ein Silikonöl verwendet werden. Bevorzugt werden Silikonöle mit einer Viskosität von 100 bis 1 000 mm²/s bei 25°C. Typische Beispiele sind Methylsilikonöle, Fluormethylsilikonöle und Phenylmethylsilikonöle. Überraschend gute Ergebnisse wurden bei Verwendung einer Kombination aus einem Silikonöl und einem fluorhaltigen Polymer erzielt. Eine solche Mischung wird als Additiv für Motoröle verkauft.

Das superabsorbierende Polymer ist granular. Die durchschnittliche Größe der superabsorbierenden Polymergranulate liegt in der Regel im Bereich von 20 bis 500 μm vor der Absorption von Wasser und im Bereich von 0,05 bis 2 mm nach der Absorption von Wasser. Bei einer Granulatgröße vor Wasserabsorption von weniger als 20 μm erhält man sehr harten Schnee, da die Granulate zu fein sind. Bei einer Granulatgröße über 500 μm erhält man Kunstschnnee in Form von Firnschnee. Die Nachteile dieser Schneeart wurden bereits erwähnt. Die Polymere behalten nach der Absorption von Wasser dieselbe Form bei.

Für optimale Eigenschaften ist es wichtig, dass die Granulate so kugelförmig wie möglich sind. Der Sphärizitätskoeffizient ist ein wohlbekannter Parameter, der häufig zur Beschreibung der Form von Granulaten verwendet wird. Eine perfekte Kugel hat einen Sphärizitätskoeffizient von 1.

Die Granulate müssen einen Sphärizitätskoeffizient von mindestens 0,8 haben, vorzugsweise über 0,9. Über 0,95 sind die Eigenschaften des Kunstschnees in Bezug auf das Skifahren besser als die von Naturschnee.

Kugelförmige Granulate aus superabsorbierendem Polymer sind aus den folgenden Gründen bevorzugt:

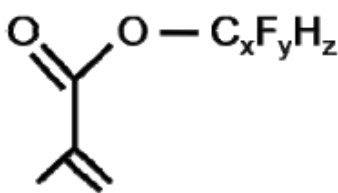
- i) sie sind einfach zu handhaben,
- ii) sie führen zu kugelförmigen Kunstschnneegranulaten, die gute Gleiteigenschaften liefern und
- iii) sie lassen sich leicht mit Naturschnee mischen.

Die Granulate werden durch die Absorption von Wasser in Kunstschnnee umgewandelt. Es muss mindestens das fünffache Gewicht an Wasser bezogen auf das Gewicht der Granulate absorbiert werden, um Kunstschnnee zu erhalten. Das Wasser wird vorzugsweise in der Nähe des Orts absorbiert, an dem die Granulate verwendet werden, da trockene Granulate wesentlich billiger zu transportieren sind. Die Wasserabsorption findet vorzugsweise bei einer Temperatur von über 10°C statt, denn über 10°C ist die Absorptionskinetik besser. Nach der Absorption von Wasser müssen die Granulate gekühlt werden. Dafür kommen alle bekannten Kühlverfahren in Betracht. Für die Kühlung werden bevorzugt flüssige Kältemittel verwendet, z.B. flüssiger Stickstoff oder flüssige Luft, weil diese Flüssigkeiten leicht mit den Granulaten mischbar sind, sodass eine schnelle Kühlung erreicht wird.

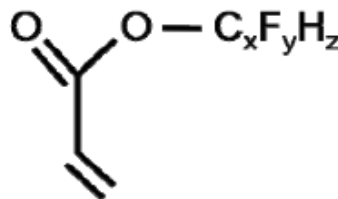
Nach dieser Kühlung können die Granulate aufbewahrt oder unmittelbar auf die Skipisten aufgebracht werden, vorzugsweise unter Verwendung einer Schneekanone.

Ansprüche

- 1) Schneegranulat aus einem vernetzten superabsorbierenden Polymer, wobei die Größe des Granulats von 20 bis 500 μm beträgt und der Sphärizitätskoeffizient des Granulats ≥ 0.8 ist, wobei der Vernetzer ein lineares Alkandiol mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und in einer Konzentration von 0.05 bis 2 Gew.% bezogen auf die Polymermenge verwendet wird, dadurch charakterisiert, dass das superabsorbierende Polymer Homopolymere oder Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure umfasst, und dass das Granulat mit einem fluorhaltigen Polymer, einem Silikonöl oder einer Mischung davon beschichtet ist, wobei die Gesamtmenge an fluorhaltigem Polymer und/oder Silikonöl ≥ 0.1 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des superabsorbierenden Polymers beträgt.
- 2) Schneegranulat nach Anspruch 1, wobei das Granulat mit einer Mischung aus einem fluorhaltigen Polymer und einem Silikonöl beschichtet ist.
- 3) Schneegranulat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Gesamtmenge an fluorhaltigem Polymer und/oder Silikonöl von 0.1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des superabsorbierenden Polymers beträgt.
- 4) Schneegranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das superabsorbierende Polymer ein Copolymer der Acrylsäure und der Methacrylsäure ist.
- 5) Schneegranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Sphärizitätskoeffizient des Granulats ≥ 0.95 beträgt.
- 6) Schneegranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das fluorhaltige Polymer ein Homo- oder Copolymer der Monomere nach folgender Formel (i) und/oder Formel II ist:



(Formel I)



(Formel II)

wobei jeweils $x = 1-5$, $y \geq 2$, $y+z = 2x+1$ ist.

- 7) Verfahren zur Herstellung des Schneegranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend die Schritte:
 - a) Umkehrphasen-Polymerisation in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators in einer Menge von 0.1 – 2.0 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des oder der eingesetzten Monomers zur Herstellung der superabsorbierenden Polymere aus den entsprechenden Monomeren, wobei eine wässrige Phase und eine Phase bestehend aus einem aliphatischen organischen Lösemittel verwendet werden,

- b) Vernetzung des Polymers aus Schritt a) mit einem Alkandiol mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in einer Konzentration von 0.05 bis 2 Gew.% bezogen auf die Polymermenge,
 - c) Beschichtung der vernetzten Polymere aus Schritt b) mit einem fluorhaltigen Polymer oder einem Silikonöl oder einem Gemisch der beiden.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7), wobei Schritt b) in Gegenwart einer festen organischen Substanz durchgeführt wird.
- 9) Kunstschnee enthaltend das Schneegranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und mindestens das fünffache des Gewicht an absorbiertem Wasser bezogen auf das Gewicht der Granulate.
- 10) Verfahren zur Herstellung des Kunstschnees nach Anspruch 9) enthaltend die Schritte.
- a) Absorption der fünffachen Menge an Wasser bezogen auf das Gewicht der Granulate in die Granulate nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 - b) Kühlen der Granulate nach Schritt a).
- 11) Verfahren nach Anspruch 10 wobei die Absorption in Schritt a) bei einer Temperatur von $> 10^{\circ}\text{C}$ stattfindet.
- 12) Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei für die Kühlung in Schritt b) flüssige Kältemittel verwendet werden.
- 13) Verwendung der Schneegranulate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Kunstschnee.
- 14) Verfahren zum Präparieren von Skipisten, wobei der Kunstschnee nach Anspruch 9 mittels einer Schneekanone auf die Skipiste aufgebracht wird.

EXAMINATION COMMITTEE I

Candidate No.

Paper A (Chemistry) 2013 - Marking Sheet

Category		Maximum possible	Marks awarded	
			Marker	Marker
Independent claims	Granule	35	30	30
	Process	10	10	10
	Snow	10	10	10
	Method snow	10	10	10
	Use	5	5	5
Dependent claims		15	10	10
Description		15	8	7
Total		100	83	82

Examination Committee I agrees on 83 marks and recommends the following grade to the Examination Board:



PASS
(50-100)



COMPENSABLE FAIL
(45-49)



FAIL
(0-44)

27 June 2013

Chairman of Examination Committee I