



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 5/14**

②① Anmeldenummer : **89119246.0**

②② Anmeldetag : **17.10.89**

⑤④ **Steinkohlenbriketts mit verringerter Wasseraufnahme und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

③⑩ Priorität : **29.10.88 DE 3836940**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.05.90 Patentblatt 90/20

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 324 681
DE-A- 2 330 887

⑦③ Patentinhaber : **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
W-4300 Essen 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Fink, Hans-Ferdi**
Brassertstrasse 46
W-4300 Essen 1 (DE)
Erfinder : **Schmuck, Manfred**
Lauraberg 5
W-4300 Essen 17 (DE)

EP 0 368 041 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft mit Stärke oder Stärkederivaten gebundene Steinkohlenbriketts mit verringertem Wasseraufnahmevermögen sowie Verfahren zur Herstellung solcher Briketts.

Bei der Brikettierung von Kohle wurden bisher als Bindemittel insbesondere Bitumen oder Sulfitablauge verwendet. Beide Bindemittel enthalten jedoch einen hohen Anteil an Schwefel, so daß beim Verbrennen der Briketts erhebliche Mengen an Schwefeldioxid entstanden. Im Interesse der Reinhaltung der Luft und zur Erfüllung gesetzgeberischer Auflagen ist man deshalb gezwungen, die bisher verwendeten Bindemittel, insbesondere Bitumen und Sulfitablauge, durch Bindemittel zu ersetzen, welche bei der Verbrennung die Luft geringer belasten und insbesondere keine oder nur geringe Mengen Schwefeldioxid entwickeln.

In der Literatur ist eine Reihe von Bindemitteln beschrieben, welche an die Stelle der bisher verwendeten Bindemittel treten können. So wird in der DE-OS 3314764 ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts in Gegenwart von synthetischen organischen Verbindungen als Bindemittel beschrieben, wobei man einen im wesentlichen festen Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid, in Gegenwart von mindestens 1 Gew.-% Wasser miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise durch Pressen zu Briketts formt. Dabei benötigt man etwa 0,5 bis 2 Gew.-% Polyvinylalkohol, berechnet als Trockensubstanz und bezogen auf den festen Brennstoff. Die Verbrennungsabgase derartiger Briketts enthalten erheblich reduzierte SO_2 -Gehalte.

Die DE-OS 3445503 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Briketts aus Steinkohle und einem Bindemittel, bei dem als Bindemittel wäßrige Alkalisilicatlösungen eingesetzt werden, wobei die Verfestigung durch Aufnahme von Kohlendioxid erfolgt und zusätzlich durch Begasen mit Kohlensäure beschleunigt werden kann.

Aus der DE-PS 1771433 ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus feinkörnigen Stoffen, insbesondere Brennstoffen, bei dem Sulfitablauge mit Feststoffen höherer Temperatur vermischt wird, bekannt, wobei anstelle der Sulfitablauge wasserlösliche Kleber, insbesondere Melasse, Stärke und/oder Dextrine, als Bindemittel verwendet werden.

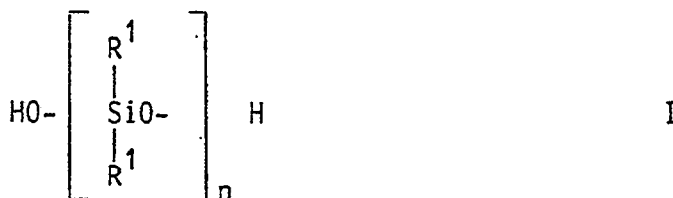
Die Verwendung von Stärke als Bindemittel zum Brikettieren von Feinkohle ist auch in der DE-OS 3136163 und 3227395 beschrieben. Als Bindemittel werden dort 3 bis 8 Gew.-% Sulfitablauge oder alternativ 1 bis 3 Gew.-% Stärke, jeweils bezogen auf Kohle, genannt.

Der DE-PS 1010950 ist ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts zu entnehmen, bei dem das Ausgangsmaterial mit einem durch Umsetzung von einem oder mehreren höheren Kohlenhydraten oder Kohlenhydratethern mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer Carbonsäure erhaltenem Bindemittel behandelt, unter Druck zu Briketts geformt wird und die Briketts gegebenenfalls getrocknet werden.

Von den vorstehend genannten Bindemitteln haben insbesondere Stärke und Derivate der Stärke besonderes Interesse gefunden. Stärke ist ein zu günstigen Preisen und in beliebiger Menge zur Verfügung stehendes Produkt, das sich durch besondere Umweltverträglichkeit bei der Handhabung und beim Verbrennen auszeichnet. Ein Nachteil der Stärke besteht jedoch in ihrer Hydrophilie. Mit Stärke gebundene Briketts nehmen aus ihrer Umgebung Wasser auf, wodurch ihre Druckfestigkeit verringert wird. Hierdurch ist insbesondere die Lager- und Handhabungsfestigkeit beeinträchtigt. Durch die Wasseraufnahme verlieren die Briketts außerdem an Heizwert. Es besteht außerdem die Gefahr, daß mit Stärke gebundene Briketts, welche einen gewissen Wassergehalt aufweisen, von Mikroorganismen befallen werden und Schimmelbildung einsetzt.

Die Verwendung von Organopolysiloxanen zur Hydrophobierung von anorganischen oder organischen Produkten ist seit langem bekannt. Für einen technischen Einsatz der Silicone zu diesem Zweck ist es jedoch erforderlich, Siliconzubereitungen zu finden, welche bereits in geringen Mengen wirksam sind. Die Siliconzubereitungen sollen möglichst frei von Lösungsmitteln sein und die Wasseraufnahme der Briketts so verringern, daß die gewünschte Lager- und Handhabungsfestigkeit gegeben ist. Mit der vorliegenden Erfindung sollen diese Anforderungen erfüllt werden.

Ein Gegenstand der Erfindung sind deshalb mit Stärke oder Stärkederivaten gebundene Steinkohlenbriketts mit verringertem Wasseraufnahmevermögen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie, bezogen auf Stärke, 0,2 bis 10 Gew.-% siliciumorganische Verbindungen enthalten, welche dadurch erhältlich sind, daß man ein Polysiloxanol der Formel



wobei

R¹ im Molekül verschieden sein kann und ein Methyl- oder ein Phenylrest ist, jedoch mindestens 90% der Reste R¹ Methylreste sind und

5 n = 20 bis 250 ist,

mit einem Silan der Formel



10

wobei

R² ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R³ ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der Rest H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y—,

15

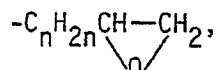
wobei R⁴ einen Sauerstoff-, Schwefel-, —NH— oder —NH-CH₂CH₂-NH-Rest bedeutet,

x ≥ 3 und

y ≥ 2 ist,

oder ein Epoxyalkylrest der Formel

20



25

wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, ist,

in solchen Mengen miteinander vermischt und die Mischung gegebenenfalls auf Temperaturen von mindestens 50°C erwärmt, daß einer SiOH-Gruppe des Polysiloxanols > 1 bis 3 OR²-Gruppen entsprechen.

Bei den Polysiloxanolen der Formel I handelt es sich im wesentlichen um α,ω-Dimethylsiloxanole, wobei jedoch einige Methylreste durch Phenylreste ersetzt sein können. Mindestens 90% der Reste R¹ sollen jedoch

30

Methylreste sein.

Die mittlere Kettenlänge der Polysiloxanole wird durch den Index n wiedergegeben. Er beträgt 20 bis 250, vorzugsweise 30 bis 80, insbesondere 50 bis 70.

Das Silan der Formel II ist durch die Anwesenheit der reaktiven Gruppen OR² und R³ gekennzeichnet. R² ist ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere ein geradkettiger niederer Alkylrest.

35

Besonders bevorzugt ist der Ethylrest.

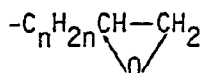
Der Rest R³ ist ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Aminoalkylreste sind der Aminomethyl-, γ-Aminopropyl- und γ- oder δ-Aminobutylrest. Bevorzugt ist R³ der γ-Aminopropylrest.

R³ kann auch die Bedeutung des Restes H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y— haben, wobei R⁴ einen Sauerstoff-, Schwefel-, —NH— oder —NH-CH₂CH₂-NH-Rest bedeutet, x ≥ 3 und y ≥ 2 ist. Beispiele hierfür sind die Reste

40

H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂—, H₂N-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂—, H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃—.

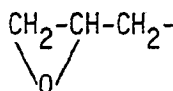
Der Rest R³ kann ferner ein Epoxyalkylrest der Formel



45

sein, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet. Als Epoxyalkylrest ist insbesondere der Glycidylrest

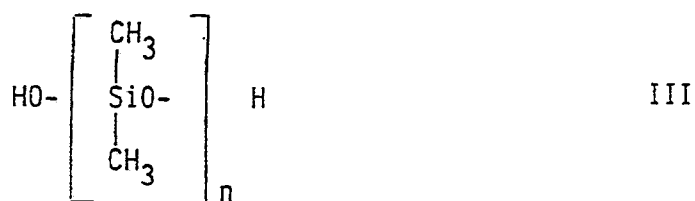
50



bevorzugt.

55

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Steinkohlenbriketts siliciumorganische Verbindungen, welche dadurch erhältlich sind, daß man ein Polysiloxanol der Formel



wobei $n = 20$ bis 250 ist,

mit γ -Aminotriethoxysilan vermischt und gegebenenfalls erwärmt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II werden in solchen Mengen miteinander vermischt, daß einer SiOH-Gruppe des Polysiloxanols > 1 bis 3 OR²-Gruppen entsprechen. Bevorzugt ist das molare Mengenverhältnis von 1 SiOH-Gruppe des Polysiloxanols der Formel I zu 2 OR²-Gruppen des Silans der Formel II. Umsetzungsprodukte, die man erhält, wenn man ein Mengenverhältnis von 1 SiOH-Gruppe zu 1 SiOR²-Gruppe einhält, zeigen deutlich schlechtere Eigenschaften in bezug auf die Verringerung des Wasseraufnahmevermögens der Briketts.

Es genügt, die Verbindungen der Formel I und II miteinander zu vermischen. Es tritt bereits bei Raumtemperatur zeitabhängig eine partielle Reaktion der beiden Verbindungen miteinander ein. Man kann jedoch, und dies bevorzugt, die Mischung des Polysiloxanols mit dem Silan auch auf Temperaturen von mindestens 50°C , vorzugsweise 80 bis 180°C , erwärmen und das Gemisch dann abkühlen lassen. Bei der Reaktion des Polysiloxanols mit dem Silan wird der Alkohol R²OH freigesetzt. Bei einem Reaktionsverhältnis von 2 bis 3 SiOR-Gruppen je SiOH-Gruppe wird der Alkohol R²OH vorzugsweise vollständig abdestilliert. Bei einem SiOR : SiOH-Verhältnis von < 2 werden zur Vermeidung einer möglichen Vergelung nur Teilmengen des gebildeten Alkohols abdestilliert, z.B. bei einem SiOR : SiOH-Verhältnis von > 1 bis etwa $1,5$ nur 30% der Alkoholmenge.

Das erhaltene Organopolysiloxan kann in der so erhaltenen Form oder als wäßrige Dispersion verwendet werden. Im letzteren Fall wird dem Umsetzungsprodukt zweckmäßig ein geeigneter Emulgator, z.B. ein Anlagerungsprodukt von 8 bis 12 Mol Ethylenoxid an Dodecylalkohol oder ein Anlagerungsprodukt von 8 bis 14 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol oder Gemische hiervon, in einer Menge von etwa 10% , bezogen auf Umsetzungsprodukt, zugesetzt und dann in an sich bekannter Weise mit Wasser zu einer stabilen, verdünnbaren, hochkonzentrierten Emulsion emulgiert. Die Konzentration der Stammemulsion soll zweckmäßig 30 bis 60% betragen. Bevorzugt ist eine Konzentration von 45 bis 50% .

Zur Erhöhung der Lagerstabilität der Dispersion kann es vorteilhaft sein, die Dispersion mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure, zu neutralisieren.

Es empfiehlt sich, der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyorganosiloxanzubereitung vor der Verwendung einen an sich bekannten Härter, wie z.B. Dibutylzinndilaurat oder Zinkoctoat, in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Organopolysiloxan, zuzusetzen.

Eine erste Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß man die siliciumorganischen Verbindungen, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion, der wäßrigen Lösung der verkleisterten Stärke vor dem Vermischen mit der feinteiligen Kohle zugibt.

Eine weitere Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß man die siliciumorganischen Verbindungen, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion, mit der feinteiligen Kohle vermischt.

In beiden Fällen weisen die erhaltenen Briketts eine über den gesamten Querschnitt gleichmäßig reduzierte Wasseraufnahme auf. Die in an sich bekannter Weise durch Verpressung erfolgende Formgebung der Briketts wird durch den Zusatz der siliciumorganischen Verbindungen nicht beeinträchtigt.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Briketts ist dadurch gekennzeichnet, daß man die geformten Briketts mit einer Lösung der organischen Verbindungen besprüht oder die Briketts in eine solche Lösung taucht.

Bei dieser Verfahrensweise wird nur die äußere Schicht der Briketts hydrophobiert. Dies reicht in vielen Fällen bereits aus, um die Wasseraufnahme der Briketts in gewünschter Weise zu senken.

Feinkohlenbriketts, bei deren Herstellung die erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane eingesetzt worden sind oder die nach ihrer Verformung mit diesen Organopolysiloxanen behandelt worden sind, weisen eine ausgezeichnete Lager- und Handhabungsfestigkeit auf. Der Heizwert der Briketts wird nicht beeinträchtigt, und es entstehen beim Verbrennen der Briketts keine störenden und durch das Bindemittel verursachten Emissionen. Gleichzeitig wird verhindert, daß mit Stärke gebundene Steinkohlenbriketts von Mikroorganismen befallen werden und Schimmel bilden. Der fabrikatorische Herstellungsprozeß der Feinkohlenbriketts wird nicht beeinträchtigt.

Die folgenden Beispiele belegen die guten Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane.

1. Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxans

1. a) Vermischen der Reaktionspartner ohne Erwärmung

- 5 1000 g (0,147 Mol) Dihydroxydimethylpolysiloxan werden mit 43,4 g γ -Aminopropyltriethoxysilan vermischt und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 500 g dieser Mischung mit 450 g Wasser und 50 g eines Emulgatorgemisches aus einem ethoxylierten Triglycerid mit einem HLB-Wert von 18 und einem ethoxylierten Fettalkoholpolyglykoether mit einem HLB-Wert von 11 (Mengenverhältnis 60 : 40) versetzt und in dreimaligem Umlauf in einem Hochdruckhomogenisator emulgiert. Die erhaltene Emulsion enthält 50% des
- 10 erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxans. Zur Erhöhung der Lagerstabilität wird unter Rühren der pH-Wert der Emulsion mit verdünnter Essigsäure auf 6,5 eingestellt.

1. b) Vermischen der Reaktionspartner mit nachfolgender Erwärmung und Umsetzung

- 15 Ein Gemisch aus 1000 g (0,147 Mol) Dihydroxydimethylpolysiloxan und 43,4 g γ -Aminopropyltriethoxysilan wird unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 180°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis 13,5 g Ethanol abdestilliert sind. Der Vorgang dauert etwa 4 Stunden. Das entstandene Produkt wird abgekühlt.
- 1000 g dieses Produktes werden mit 100 g eines Emulgatorgemisches aus einem ethoxylierten Triglycerid mit einem HLB-Wert von 18 und einem ethoxylierten Fettalkoholpolyglykoether mit einem HLB-Wert von 11
- 20 (Mengenverhältnis 60 : 40) versetzt und mit 900 g Wasser mit einem Ultraschallgerät zu einer Emulsion gegeben. Die erhaltene Emulsion enthält 50 Gew.-% des erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxans.
- Während des Misch- und Emulgiervorgangs hat eine Teilkondensation zwischen dem Dihydroxydimethylpolysiloxan und dem γ -Aminopropyltriethoxysilan stattgefunden, bei dem 2,6 g Ethanol frei wurden.

25 2. Verwendung der nach 1. a) oder 1. b) erhaltenen Organopolysiloxane bei der Brikettherstellung

Zu 99 Gew.-Teilen einer 40%igen Aufschlämmung granulärer Maisstärke in Wasser wird 1 Gew.-Teil der nach 1. a) oder 1. b) erhaltenen Organopolysiloxandispersion gegeben.

- 100 g Anthrazitkohle werden mit 10 g Wasser und 7,5 g der das Polysiloxan (1. a) oder 1. b)) enthaltenden
- 30 Stärkeaufschlämmung vermischt. Bei einer Temperatur von 130°C wird in einem Knetwerk die Masse so lange gemischt, bis der Wasseranteil auf 5% gesunken ist. Die Masse ist dabei auf 95°C erwärmt worden. In einer beheizten Stempelpresse werden unter kurzem Druck von 100 kp/cm² kissenförmige Briketts hergestellt und bei Raumtemperatur abgekühlt. Nach 3 Tagen Lagerung an der Luft wird die Wasseraufnahme durch Druckwasserlagerung nach 24 Stunden bestimmt.

- 35 In einem weiteren Versuch werden 100 g Anthrazitkohle mit 10 g Wasser und 15 g einer 40 gew.-%igen granulären Maisstärkeaufschlämmung, welche kein Polysiloxan enthielt, vermischt. Wie im vorstehenden Beispiel beschrieben, werden Briketts hergestellt. Die erhaltenen Briketts werden in eine auf 5% Wirkstoffanteil verdünnte Lösung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxans getaucht. Die Lösung enthält als Katalysator 6 Gew.-%, bezogen auf Organopolysiloxan, Dibutylzinndilaurat. Die so erhaltenen, imprägnierten Briketts werden 3 Tage an der Luft getrocknet. Danach wird ebenfalls die Wasseraufnahme durch Druckwasserlagerung nach 24 Stunden bestimmt.

In einem dritten Versuch werden entsprechend dem Stand der Technik in analoger Weise stärkegebundene Briketts hergestellt, bei deren Herstellung jedoch kein Polysiloxan verwendet wird, und deren Wasseraufnahme bestimmt.

- 45 Von den vier erhaltenen Briketts wird außerdem die Warmfestigkeit bestimmt. Die Warmfestigkeit gibt Aufschluß über die Standfestigkeit der Briketts im Feuer. Zur Bestimmung werden die Briketts 20 Min. in einem Muffelofen auf 800°C erhitzt und anschließend in einer Prüfpresse bis zum Bruch belastet.

- Bei der Bewertung der Warmfestigkeit ist zu beachten, daß es bekannt ist, daß die Warmfestigkeit von Briketts durch Siloxanzusatz sinkt. Es ist deshalb besonders überraschend, daß bei den erfindungsgemäß imprägnierten Briketts, welche unter Zusatz von Organopolysiloxanen (nach Methode 1. a)) erhalten worden sind,
- 50 die Warmfestigkeit nahezu den Wert der unbehandelten Briketts erreicht.

Tabelle

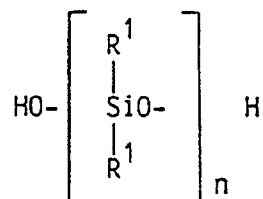
5		Wasseraufnahme nach 24 Stunden Druck- wasserlagerung	Warmfestig- keit
10	1.) Zusatz der erfindungs- gemäßen Organopolysil- oxane zur Stärkelösung (1. a))	5,1 Gew.-%	264 N
15	2.) Zusatz der erfindungs- gemäßen Organopolysil- oxane zur Stärkelösung (1. b))	4,3 Gew.-%	188 N
20	3.) Nachträgliche Imprä- gierung der Briketts mit einer Dispersion der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane (1. b))	4,4 Gew.-%	205 N
25	4.) Blindversuch ohne Or- ganopolysiloxane	> 10 Gew.-% nicht bestimmbar, da sich Kohlepartikel an der Oberseite der Briketts ablösen	280 N
30			
35			

40 Patentansprüche

1. Mit Stärke oder Stärkederivaten gebundene Steinkohlenbriketts mit verringertem Wasseraufnahmevermögen, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf Stärke, 0,2 bis 10 Gew.-% siliciumorganische Verbindungen enthalten, welche dadurch erhältlich sind, daß man ein Polysiloxanol der Formel

45

50



55 wobei

R¹ im Molekül verschieden sein kann und ein Methyl- oder ein Phenylrest ist, jedoch mindestens 90% der Reste R¹ Methylreste sind und

n = 20 bis 250 ist,

mit einem Silan der Formel



wobei

R^2 ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

10 R^3 ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der Rest $H_2N-(CH_2)_xR^4(CH_2)_y-$,

wobei R^4 einen Sauerstoff-, Schwefel-, $-NH-$ oder $-NH-CH_2CH_2-NH-$ Rest bedeutet,

$x \cong 3$ und

$y \cong 2$ ist,

15 oder ein Epoxyalkylrest der Formel



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, ist,

in solchen Mengen miteinander vermischt und die Mischung gegebenenfalls auf Temperaturen von mindestens 50°C erwärmt, daß einer SiOH-Gruppe des Polysiloxanols mehr als 1 bis 3 OR^2 -Gruppen entsprechen.

25 2. Steinkohlenbriketts nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie siliciumorganische Verbindungen enthalten, welche dadurch erhältlich sind, daß man ein Polysiloxanol der Formel



35 wobei n = 20 bis 250 ist,

mit γ -Aminotriethoxysilan vermischt und gegebenenfalls erwärmt.

3. Verfahren zur Herstellung von Briketts nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die siliciumorganischen Verbindungen, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion, der wäßrigen Lösung der verkleisterten Stärke vor dem Vermischen mit der feinteiligen Kohle zugibt.

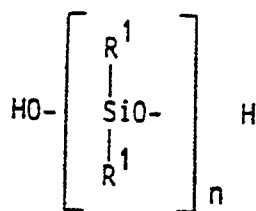
4. Verfahren zur Herstellung von Briketts nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die siliciumorganischen Verbindungen, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion, mit der feinteiligen Kohle vermischt.

45 5. Verfahren zur Herstellung von Briketts nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die geformten Briketts mit einer Lösung der organischen Verbindungen besprüht oder die Briketts in eine solche Lösung taucht.

Claims

50 1. Bituminous coal briquettes bound with starch or starch derivatives and having a reduced water absorption capacity, characterised in that, relative to starch, they contain 0.2 to 10% by weight of silicon-organic compounds which are obtainable by mixing a polysiloxanol of the formula

55



where

R^1 can have different meanings within the molecule and is a methyl radical or a phenyl radical, but at least 90% of the radicals R^1 are methyl radicals and

$n = 20$ to 250 ,

with a silane of the formula



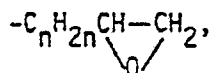
where

R^2 is a lower alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms,

R^3 is an aminoalkyl radical having 1 to 6 carbon atoms, the radical $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x\text{R}^4(\text{CH}_2)_y-$, R^4 being oxygen, sulphur, $-\text{NH}-$ or an $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}$ radical, $x \geq 3$ and

$y \geq 2$,

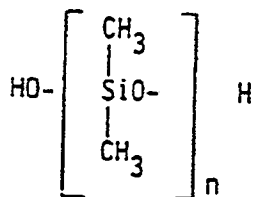
or an epoxyalkyl radical of the formula



n being an integer from 1 to 6,

with one another in such quantities, and heating the mixture, if necessary, to temperatures of at least 50°C , that more than 1 to 3 OR^2 groups correspond to one SiOH group of the polysiloxanol.

2. Bituminous coal briquettes according to Claim 1, characterised in that they contain silicon-organic compounds which are obtainable by mixing a polysiloxanol of the formula



where $n = 20$ to 250 ,

with γ -aminotriethoxysilane and, if necessary, heating.

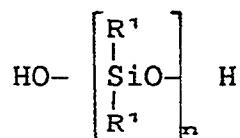
3. Process for producing briquettes according to Claim 1 or 2, characterised in that the silicon-organic compounds, preferably in the form of an aqueous dispersion, are added to the aqueous solution of the pasted starch before mixing with the finely disperse coal.

4. Process for producing briquettes according to Claim 1 or 2, characterised in that the silicon-organic compounds, preferably in the form of an aqueous dispersion, are mixed with the finely disperse coal.

5. Process for producing briquettes according to Claim 1 or 2, characterised in that the formed briquettes are sprayed with a solution of the organic compounds or the briquettes are dipped into such a solution.

Revendications

1. Briquettes de houille agglomérées avec de l'amidon ou des dérivés d'amidon, présentant un pouvoir d'absorption d'eau réduit, caractérisées en ce qu'elles contiennent, par rapport à l'amidon, 0,2 à 10% en poids de composés organiques de silicium, qu'on obtient en mélangeant un polysiloxanol de formule



dans laquelle

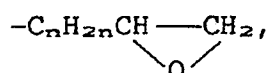
R¹ peut être avoir une signification différente à l'intérieur de la molécule et représente un radical méthyle ou phényle, mais au moins 90% des radicaux R¹ sont des radicaux méthyle, et
n vaut entre 20 et 250,

avec un silane de formule



dans laquelle

R² représente un radical alcoyle inférieur comportant 1 à 4 atomes de carbone,
R³ représente un radical aminoalcoyle comportant 1 à 6 atomes de carbone ou le radical H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y—, dans lequel R⁴ représente un atome d'oxygène, de soufre, le radical —NH— ou —NH-CH₂CH₂-NH—, x ≥ 3 et
Y ≥ 2,
ou un radical époxyalcoyle de formule



dans lequel n est un nombre entier valant de 1 à 6, en quantités telles, et éventuellement en chauffant le mélange à une température d'au moins 50°C, qu'à un groupe SiOH du polysiloxanol correspondent plus d'1 à 3 groupes OR².

2. Briquettes de houille selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent des composés organiques de silicium, qu'on obtient en mélangeant un polysiloxanol de formule



dans laquelle n = 20 à 250, à un γ-aminotriéthoxysilane, et éventuellement en chauffant le mélange.

3. Procédé de fabrication de briquettes selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute les composés organiques de silicium, de préférence sous forme de dispersion aqueuse, à la solution aqueuse d'amidon gélifié avant de la mélanger aux fines de charbon.

4. Procédé de fabrication de briquettes selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on mélange les composés organiques de silicium, de préférence sous forme de dispersion aqueuse, aux fines de charbon.

5. Procédé de fabrication de briquettes selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on pulvérise une solution des composés organiques sur les briquettes moulées ou on immerge les briquettes dans une telle solution.