

Brevet, N° **83339** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
 du **6 mai 1981**  
 Titre délivré : **24 JUL. 1981**



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Intellectuelle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: **AKZO NV, IJssellaan 82, à ARNHEM, Pays-Bas**, (1)  
 représentée par **Monsieur Jacques de Muyser**, agissant en  
 qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce **six mai 1900 quatre-vingt-un** (3)  
 à **15** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
**"Brennstoffbriketts"**. (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de **ARNHEM** le **8 avril 1981**  
 3. la description en langue **allemande** de l'invention en deux exemplaires;  
 4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
 le **6 mai 1981**  
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
**voir au verso** (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) **brevet** déposée(s) en (7) **Allemagne Fédérale**  
 le **8 mai 1980 (No. P 30 17 599.6) et le 8 avril 1981** (8)  
**(No. P 31 14 141.2)**  
 au nom de **AKZO GMBH** (9)  
 domicilié pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
**35, bld. Royal** (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **//** mois. (11)  
 Le **mandataire**

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des  
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à **15** heures



Pr. le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes,  
 p. **[Signature]**

- 1.- Hans Georg SCHÄFER, Am Weberhof 17, à 5100 AACHEN, Allemagne  
Fédérale
- 2.- Axel VOGTS, Kapellenweg 13, à 5180 ESCHWEILER, Allemagne Fédérale
- 3.- Günter POPPEL, Im Pützbroich, à 5160 DÜREN, NIEDERAU, Allemagne  
Fédérale
- 4.- Horst SCHÜRMANN, Grüner Weg 105, à 5160 DÜREN, Allemagne Fédérale

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

der Patent/~~Gbm.~~/ - Anmeldung

In: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 8. Mai 1980

Vom: 8. April 1981

*Handwritten signature*

**PATENTANMELDUNG**

in

**Luxemburg**

Anmelder: AKZO NV

Betr.: "Brennstoffbriketts".

Der Text enthält:

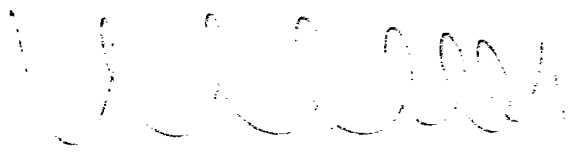
Eine Beschreibung: Seite 3 bis 15  
gefolgt von:

Patentansprüchen : Seite 1 bis 2a

Patentansprüche

1. Bindemittel und Zusatzmittel enthaltende Brennstoffbriketts, erhalten durch Brikettierung von ca. 80 bis 99 Gew.-% eines im wesentlichen festen Brennstoffes, etwa 0,1 bis 19 Gew.-% eines natürlichen oder synthetischen Bindemittels und etwa 0,1 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polyurethans, das erhalten worden ist durch Umsetzung einer monomeren, aliphatischen Dihydroxyverbindung, die an einem der die beiden Dihydroxygruppen verbindenden Atome einen aliphatischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen aufweist, mit einem Polyisocyanat und einem aliphatischen monomeren Diol, das tertiären Stickstoff enthält, und Überführung des tertiären Stickstoffs in den Ammoniumzustand, oder mit einem Polyisocyanat und einem entsprechenden aliphatischen monomeren Diol, in dem der Stickstoff bereits im Ammoniumzustand vorliegt.
2. Bindemittel enthaltende Brennstoffbriketts nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 80 bis 99 Gew.-% Holzkohle.
3. Bindemittel enthaltende Brennstoffbriketts nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 80 bis 99 Gew.-% Braunkohle.
4. Bindemittel enthaltende Brennstoffbriketts nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch eine Braunkohle, die bereits von Natur aus einen Gehalt von 5 bis 10 Prozent eines natürlichen Bestandteils als Bindemittel enthält.

5. Bindemittel enthaltende Brennstoffbriketts nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein Bindemittel auf Bitumenbasis.
6. Verfahren zur Herstellung von Bindemittel und Zusatzmittel enthaltenden Brennstoffbriketts, dadurch gekennzeichnet, daß man etwa 80 bis 99 Gew.-% eines zerkleinerten Brennstoffs, etwa 0,1 bis 19 Gew.-% eines natürlichen oder synthetischen Bindemittels und 0,1 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polyurethans, das erhalten worden ist durch Umsetzung einer monomeren, aliphatischen Dihydroxyverbindung, die an einem der die beiden Dihydroxygruppen verbindenden Atome einen aliphatischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen aufweist, mit einem Polyisocyanat und einem monomeren, aliphatischen Diol, das tertiären Stickstoff enthält und Überführung des tertiären Stickstoffs in den Ammoniumzustand, oder mit einem Polyisocyanat und einem entsprechenden aliphatischen, monomeren Diol, in dem der Stickstoff bereits im Ammoniumzustand vorliegt, miteinander mischt und in an sich bekannter Weise zu Briketts formt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zerkleinerten Brennstoff, das Bindemittel und das kationische Polyurethan kalt mischt.
8. Verwendung der Bindemittel enthaltenden Brennstoffbriketts nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Verkokung.

9. Bindemittel enthaltende Brennstoffbriketts nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Polyvinylalkohol als synthetisches Bindemittel.
  10. Brennstoffbriketts nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch ein Gewichtsverhältnis von kationischem Polyurethan zu Polyvinylalkohol von 1 : 3 bis 3 : 1.
  11. Brennstoffbriketts nach den Ansprüchen 9 bis 10, gekennzeichnet durch einen Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 0,003 Pa·s bis 0,07 Pa·s.
  12. Brennstoffbriketts nach den Ansprüchen 9 bis 11, gekennzeichnet durch einen vollverseiften Polyvinylalkohol.
  13. Verfahren zur Herstellung von Bindemittel und Zusatzmittel enthaltenden Brennstoffbriketts nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkohol als synthetisches Bindemittel mitverwendet.
- 

Brennstoffbriketts

A k z o N.V.

Wuppertal

\* \* \*

Die Erfindung betrifft Briketts auf der Basis von Brennstoffen wie Steinkohle, Koks, Braunkohle, Holzkohle u.dgl., die in Gegenwart eines Bindemittels und unter Verwendung eines weiteren Zusatzmittels durch Brikettieren erhalten worden sind, wobei das Bindemittel, wie das bei vielen Braunkohlen-sorten der Fall ist, entweder bereits von Natur aus vorhanden sein kann oder zusätzlich neben dem weiteren Zusatzmittel beigemischt wird.

Es ist bekannt, aus pulverförmigem bzw. feinkörnigem oder grobkörnigem Material durch Verpressen Briketts herzustellen. Bei der Formgebung durch Brikettieren unterscheidet man die bindemittellose Arbeitsweise und das Brikettieren unter Zusatz organischer oder anorganischer Bindemittel.

Durch Zusatz eines Bindemittels will man einmal das Brikkettierverhalten des Preßgutes während des Brikettierens verbessern, z.B. um eine bessere Plastifizierung während des Formprozesses zu ermöglichen, zum anderen soll das Bindemittel auch den Zusammenhalt des brikettierten Materials erhöhen, damit eine bessere Handhabung der Briketts möglich ist. Vor allem sollte das zugesetzte Bindemittel auch bewirken, daß die Eigenschaften der Briketts wie Festigkeit, Feuerstandfestigkeit, Wirkungsgrad bei der Verbrennung, Rauchbildung usw. günstig beeinflußt werden.

Es sind bereits zahlreiche Bindemittel bekannt, die bei der Brikettierung von Koks, Anthrazit, Mager- und Fettkohlen u.dgl. eingesetzt werden. Die bisher bekannten Briketts und Verfahren zu ihrer Herstellung weisen jedoch in verschiedener Hinsicht Nachteile auf. So führt z.B. die Verwendung von Pech oder Asphaltbitumen als Bindemittel zu Briketts, die bei der Verbrennung stark qualmen und wegen Erweichen des Bindemittels zu schnell zerfallen. Dies hat u.a. zur Folge, daß bei der Verbrennung das vorhandene Material nicht vollständig ausgenützt wird und sich in der Asche noch sehr viel unverbrannter Kohlenstoff nachweisen läßt. So kann es vorkommen, daß in der Asche noch bis zu ca. 60 % des Kohlenstoffs zurückbleibt, der dann ungenutzt als Abfall verloren geht oder in einem mühseligen Verfahren zurückgewonnen werden muß.

Steinkohlenteerpech als Bindemittel hat den Nachteil, daß sich in ihm möglicherweise krebserregende Stoffe befinden; deshalb sollte dessen Verwendung tunlichst vermieden werden. Der Einsatz von Pech ist darum als Bindemittel bei Briketts, die als Hausbrandmaterial dienen sollen, aus Gründen des Umweltschutzes verboten.



Es gibt darüber hinaus eine Reihe von Braunkohlen, die leicht brikettiert werden können, ohne daß man zusätzlich ein Bindemittel hinzufügt, da diese Braunkohlen von Natur aus etwa 5 bis 10 % organische Bestandteile enthalten, die als Bindemittel wirksam sind. Für spezielle Verwendungszwecke sind die mechanischen Eigenschaften derartiger Briketts jedoch nicht ausreichend, insbesondere treten Schwierigkeiten auf, wenn man solche Braunkohlenbriketts für die Verkokung einsetzt.

In der DE-AS 1 186 825 wird als Bindemittel die bei der Zellstoffgewinnung anfallende Sulfitablauge empfohlen, die nach einem besonderen Verfahren mit der Kohle verarbeitet werden muß. Neben dem eigentlichen Bindemittel kann der Brikettiermasse noch 0,1 bis 1 % eines Öls als weiteres Zusatzmittel zugefügt werden.

Obwohl bereits eine ganze Reihe von Briketts, die neben dem Brennstoff noch Bindemittel enthalten, sowie entsprechende Verfahren zur Herstellung derselben bekannt sind, besteht noch das Bedürfnis nach verbesserten Verfahren zur Herstellung von Briketts aus Brennstoffen wie Kohle, Koks, Holzkohle, Braunkohle u.dgl., sowie nach derartigen Briketts mit verbesserten Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, in Gegenwart von Bindemitteln hergestellte raucharme Briketts aus Brennstoffen zur Verfügung zu stellen, die sich gut handhaben lassen, ohne daß es dabei zu nennenswertem Bruch und zu Staub- oder Feinkornbildung kommt, und die eine hohe Kaltfestigkeit und insbesondere eine hohe Feuerstandsfestigkeit besitzen. Aufgabe der Erfindung sind weiter Brennstoffbriketts, die sich durch einen hohen Wirkungsgrad bei der Verbrennung auszeichnen und die eine Asche ergeben, die

keine oder allenfalls nur geringfügige Mengen an unverbrannten Bestandteilen enthalten und die sich darüber hinaus gut verkoken lassen und zu einem Koks mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften führen, der vielseitig verwendbar ist. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein vorteilhaftes Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung von verbesserten, Bindemittel enthaltenden Briketts mit einfachen Brikettiertechniken erlaubt, das auf die Verarbeitung von praktisch allen im wesentlichen festen Brennstoffen, insbesondere aber von Flammkohle, Fett- und Magerkohle, Eßkohle, Anthrazit, Koks, Braunkohle, Holzkohle u.dgl. anwendbar ist, das den Einsatz der verschiedensten Bindemittel ermöglicht und sich auf den üblichen Brikettiervorrichtungen durchführen läßt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Binde- und Zusatzmittel enthaltende Brennstoffbriketts, erhalten durch Brikettierung von ca. 80 bis 99 Gew.-% eines im wesentlichen festen Brennstoffs, ca. 0,1 bis 19 Gew.-% eines natürlichen oder synthetischen Bindemittels und ca. 0,1 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polyurethans, das erhalten worden ist durch Umsetzung einer monomeren, aliphatischen Dihydroxyverbindung, die an einem der die beiden Dihydroxygruppen verbindenden Atome einen aliphatischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen aufweist, mit einem Polyisocyanat und einem aliphatischen monomeren Diol, das tertiären Stickstoff enthält und Überführung des tertiären Stickstoffs in den Ammoniumzustand, oder mit einem Polyisocyanat und einem entsprechenden aliphatischen monomeren Diol, in dem der Stickstoff bereits im Ammoniumzustand vorliegt. Die Brennstoffbriketts können auch 80 bis 99 Gew.-% Holzkohle, 80 bis 99 Gew.-% Braunkohle enthalten, wobei es auch möglich ist, eine Braunkohle einzusetzen, die bereits von Natur aus einen Gehalt von 5 bis 10 % eines natürlichen Bestandteiles enthält, der als Bindemittel fungiert.

Vorzugsweise enthalten die Brennstoffbriketts ein Bindemittel auf Bitumenbasis. Sehr vorteilhaft sind auch Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung, die 80 bis 99 % Koks oder Braunkohlekoks enthalten.

Zur Herstellung dieser Briketts kann ein Verfahren dienen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man etwa 80 bis 99 Gew.-% eines zerkleinerten Brennstoffs, ca. 0,1 bis 19 Gew.-% eines natürlichen oder synthetischen Bindemittels und ca. 0,1 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polyurethans, das erhalten worden ist durch Umsetzung einer monomeren, aliphatischen Dihydroxyverbindung, die an einem der die beiden Dihydroxygruppen verbindenden Atome einen aliphatischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen aufweist, mit einem Polyisocyanat und einem monomeren, aliphatischen Diol, das tertiären Stickstoff enthält und Überführung des tertiären Stickstoffs in den Ammoniumzustand, oder mit einem Polyisocyanat und einem entsprechenden aliphatischen, monomeren Diol, in dem der Stickstoff bereits im Ammoniumzustand vorliegt, miteinander mischt und in an sich bekannter Weise zu Briketts formt.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn man den zerkleinerten Brennstoff, das Bindemittel und das kationische Polyurethan kalt mischt. Die auf diese Weise erhaltenen Briketts eignen sich in hervorragender Weise zur Verkokung.

Die kationischen Polyurethane, welche gemäß der Erfindung als Zusatzmittel eingesetzt werden, lassen sich herstellen, indem man eine monomere, aliphatische Dihydroxyverbindung, deren Hydroxylgruppen vorzugsweise durch maximal 7 Atome in der aliphatischen Kette miteinander verbunden sind, mit einem Polyisocyanat und einem aliphatischen monomeren Diol, das tertiären Stickstoff enthält umsetzt und den tertiären

Stickstoff ganz oder teilweise durch Behandlung mit einer Säure oder einem Quaternierungsmittel in den Ammoniumzustand überführt. An Stelle des Einsatzes des monomeren Diols mit einem tertiären Stickstoffatom und anschließender Überführung in den Ammoniumzustand kann auch ein entsprechendes monomeres Diol, dessen Stickstoff bereits ganz oder teilweise in den Ammoniumzustand überführt worden ist, verwendet werden. Bei der Herstellung dieser kationischen Polyurethane kann durch Umsetzung der Dihydroxyverbindung mit einem Polyisocyanat zunächst ein NCO-Endgruppen aufweisendes Voraddukt hergestellt werden, das sodann einer Kettenverlängerung unterworfen wird; es ist auch möglich, die Ausgangskomponenten in einem sogenannten Eintopfverfahren zur Umsetzung zu bringen.

Als monomere, aliphatische Dihydroxyverbindung sind insbesondere Glycerinfettsäuremonoester wie Glycerinmonostearat oder aliphatische Verbindungen wie N-Stearyldiäthanolamin, 1,2- oder 1,4-Dihydroxyoctadecan geeignet.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden kationischen Polyurethane sowie entsprechende Herstellungsverfahren werden in der deutschen Offenlegungsschrift 2 400 490 vom 5.1.1974 näher beschrieben, auf die sich hier ausdrücklich bezogen wird.

Die kationischen Polyurethane können als trockene Substanz oder wäßrige Lösung bzw. Dispersionen der verschiedensten Konzentrationen eingesetzt werden. Zweckmäßig sind z.B. wäßrige Lösungen bzw. Dispersionen, die 15 bis 30 Gew.-% des kationischen Polyurethans enthalten.

Das Mischen des zerkleinerten, im wesentlichen festen Brennstoffs, d.h. des Brennstoffs in Form von kleineren Teilchen wie Körner, Grus, Staub oder dergleichen, des Bindemittels

und des Zusatzmittels kann auf an sich übliche Weise stattfinden. So kann das Zusatzmittel auf das Brikettiergut aufgesprüht oder aufgedüst werden, d.h. auf ein vorhandenes Gemisch von Brennstoff und Bindemittel. Es ist auch möglich, alle drei Komponenten gemeinsam zu vermengen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man das Mischen im kalten Zustand durchführt. Das Mischen kann in üblichen Rührwerken, Mischern und Knetwerken vorgenommen werden.

Gemäß der Erfindung können die verschiedensten Sorten von Brennstoffmaterialien eingesetzt werden. So läßt sich Steinkohle jeder Art brikettieren, wie Flammkohle, Fett- und Magerkohle, Eßkohle, Anthrazit u.dgl.; besonders geeignet sind auch Braunkohlen verschiedenster Provenienzen. Auch Holzkohle ist im Rahmen der Erfindung sehr geeignet.

Es war besonders überraschend, daß die Erfindung zu Briketts führt, die sehr raucharm sind. Die Herstellung der Briketts läßt sich mit einfachen Brikettiertechniken durchführen, und es ist nicht erforderlich, besondere Verfahrenstechniken anzuwenden. Die Brikettiermassen können somit auf üblichen, vorhandenen Maschinen geformt werden. Geeignete Brikettiermaschinen sind z.B. Walzenpressen, Ringwalzenpressen, Strangpressen usw.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Festigkeiten der erhaltenen Briketts sehr gut sind, so daß die Handhabung der Briketts keine Schwierigkeiten bietet und es zu weniger Bruch und Feinkorn- und Staubbildung kommt. Die Druckfestigkeit ist ausgezeichnet. Besonders überraschend war, daß die Feuerstandfestigkeit der Briketts gemäß der Erfindung hervorragend ist.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird Polyvinylalkohol als synthetisches Bindemittel bei der Brikettierung eingesetzt. Ein besonders vorteilhaftes Gewichtsverhältnis von kationischem Polyurethan zu Polyvinylalkohol ist dabei 1 : 3 bis 3 : 1. Die Viskosität des Polyvinylalkohols beträgt vorzugsweise 0,003 bis 0,07 Pa·s, wobei die Viskosität an einer 4%igen wäßrigen Lösung bei 20°C bestimmt wird. Zur Herstellung derartiger Brennstoffbriketts eignen sich handelsübliche Polyvinylalkohole, die im allgemeinen durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellt werden. Es können Polyvinylalkohole mit den verschiedensten Polymerisationsgraden bzw. Viskositäten eingesetzt werden. Die im Rahmen der Erfindung angegebenen Viskositäten werden an einer 4%igen wäßrigen Lösung bei 20°C bestimmt. Besonders geeignet sind vollverseifte Polyvinylalkohole.

Im Rahmen der Erfindung geeignete handelsübliche Polyvinylalkohole werden z.B. von der Firma Hoechst AG unter der Handelsbezeichnung "MOWIOL" vertrieben. In den am Anmeldetag zugänglichen Firmenprospekten "B 1 Das Mowiol-Sortiment" und "A 1 Zur Geschichte des Mowiol" (Fa. Hoechst AG G 1103 Ausgabe September 1976) werden derartige Polyvinylalkohole näher beschrieben.

Die Verarbeitung des festen Brennstoffs, des kationischen Polyurethans und des synthetischen Bindemittels Polyvinylalkohol kann auf eine Art und Weise geschehen, wie sie weiter oben beschrieben wird. Die Erfindung erlaubt die Herstellung von Brennstoffbriketts aus üblichen festen Brennstoffen, besonders vorteilhaft sind jedoch Briketts auf der Basis von Steinkohle, insbesondere auf der Basis von Anthrazit. Derartige Briketts besitzen eine hohe Kaltfestigkeit.

Diese Vorteile der Erfindung werden durch den Einsatz des kationischen Polyurethans und des Polyvinylalkohols als synthetischem Bindemittel erreicht. Es ist nicht erforderlich, noch weitere Bindemittel einzusetzen. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, zusammen mit den obengenannten Zusatzkomponenten noch weitere Bindemittel, sei es natürlicher oder synthetischer Art mitzuverwenden.

Es war besonders überraschend, daß man gemäß dieser Ausführungsform Brennstoffbriketts erhält, die hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen, die sehr raucharm sind und einen hohen Ausnutzungsgrad besitzen. Insbesondere wird die Kaltfestigkeit der Briketts verbessert, so daß Brennstoffbriketts zugänglich sind, die sowohl bei normalen Temperaturen als auch bei höheren Temperaturen gut handhabbar sind. Die Erfindung erlaubt es, mit sehr geringen Mengen an Bindemittel und Zusatzmittel auszukommen; häufig reicht es aus, wenn man dem festen Brennstoff insgesamt nur etwa 1 Gew.-% Zusatzmittel und Bindemittel beimengt. Selbst geringere Mengen können noch eine Wirkung zeigen.

Es ist nicht erforderlich, hohe Bindemittelmengen einzu-

setzen, in vielen Fällen ist es sogar möglich, mit geringeren Mengen auszukommen, als das bisher der Fall war, So kann man z.B. bei der Brikettierung von Steinkohle den Anteil an zugesetztem Bitumen um mehrere Prozent herabsetzen.

Von Vorteil ist weiter, daß es nicht erforderlich ist, den Wassergehalt der Kohlen vor der Brikettierung erheblich herabzusetzen. Grundsätzlich ist es möglich, Briketts mit einem Wassergehalt über 1,5 % zu verarbeiten; in vielen Fällen ist es sogar möglich, Kohle mit erheblich höherem, nämlich bis zu 20 % Feuchtigkeitsgehalt zu brikettieren.

Bei Kohlen, die einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Feuchtigkeit besitzen, wie nur wenig z.B. auf etwa 20 % Wassergehalt vorgetrocknete Braunkohle, wird durch den erfindungsgemäßen Zusatz des Zusatzmittels auch die Benetzbarkeit erheblich heraufgesetzt, so daß sich das vorhandene Bindemittel gleichmäßiger auf den Kohleteilchen verteilen kann. Ein Zusatz von Mitteln wie Natronlauge und Säuren, der vielfach zur Erhöhung der Benetzbarkeit verwendet wird, ist deshalb nicht erforderlich.

Besonders überraschend war, daß gemäß der Erfindung alle Kohlensorten verarbeitet werden können. Dabei ist es möglich, eine Kohlensorte für sich allein zu verarbeiten. Es ist deshalb kein Vermengen von verschiedenen Kohlesorten mehr erforderlich, wie das vorher häufig der Fall war, wo bei Kohlesorten, die sich nur schwer brikettieren ließen, noch der Zusatz einer anderen Kohlesorte, z.B. von Fettkohle erforderlich war, um zu haltbaren Briketts zu gelangen.

Bei der Verbrennung tritt keine Geruchsbelästigung auf. Bindemittel und Zusatzmittel sind auf den Kohlen sehr gut verteilbar, es kommt zu keinen unerwünschten Agglomerationen. Es



sind nur kurze Mischzeiten erforderlich. Die Verarbeitung des Zusatzmittels ist ungefährlich.

Es ist möglich, sowohl Fein- als auch Grobkorn getrennt oder zusammen in Mischung zu verarbeiten. Der Einsatz von Kohlestaub ist möglich. Auch die Wetterbeständigkeit der Briketts ist zufriedenstellend.

Die Briketts zeigen bei der Verbrennung und sonstigen Einsatzgebieten einen geringeren Schlackenanstieg. Besonders überraschend ist, daß die Briketts einen wesentlich höheren Ausnützungsgrad bzw. Wirkungsgrad zeigen. In dem Schürddurchfall ist der Anteil an Verbrennlichem stark herabgesetzt.

Besonders geeignet sind die Briketts gemäß der Erfindung zur Verwendung für eine Verkokung, wo sich die hervorragenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei den hohen Temperaturen günstig bemerkbar machen. Der bei der Verkokung von erfindungsgemäßen Briketts entstehende Koks besitzt höhere Festigkeitseigenschaften und ist vielseitig verwendbar.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Herstellung eines als Zusatzmittel verwendeten kationischen Polyurethans.

Als Apparatur dient ein beheizbarer, 500 ml fassender Dreihalsrundkolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr sowie Tropftrichter versehen ist.

19,5 g Glycerinmonostearat handelsüblicher Qualität (0,0545 Mol) werden im Kolben vorgelegt. Nacheinander fügt man 15 mg Dibutylzinndiacetat, 24 ml wasserfreies Aceton und 16,0 ml (19,5 g) eines Gemisches aus Toluyldiisocyanat-(2.4) und -(2.6) (0,020 Mol) zu.

Nun wird das Reaktionsgefäß unter Rühren bis zum schwachen Rückfluß des Lösungsmittels 30 Min. lang beheizt. Währenddessen beträgt die Reaktionstemperatur ca. 65°C.

Danach läßt man innerhalb 10 Min. die Lösung von 6,5 g N-Methyldiäthanolamin (0,0546 Mol) in 20 ml wasserfreiem Aceton zutropfen und beheizt anschließend wieder derart, daß mäßiger Rückfluß beibehalten wird.

Nach 60 Min. Reaktionszeit ist der NCO-Gehalt unter 1,5 % abgefallen, und es ist eine mäßig viskose, wasserklare Lösung des Polyurethans entstanden, die durch Zugabe von 160 ml techn. Aceton verdünnt wird.

Zur Salzbildung fügt man 27,3 ml einer 2-normalen Salzsäure innerhalb ca. 5 Min. zu. Hiernach liegt das Salz teils kolloidal teils als weiße Ausfällung vor, die in Lösung gebracht wird, indem man 140 ml Wasser - unter Beibehaltung einer Temperatur des Kolbeninhaltes von etwa 50°C innerhalb 15 Min. zulaufen läßt.

Die entstandene klare Lösung wird durch Vakuumdestillation vom Aceton befreit.

Es resultiert eine 20 gew.-%ige, schwach opaleszierende, leicht gelb gefärbte Lösung des Polyurethanionomeren.

Durch weiteres Abdestillieren von Wasser kann die Konzentration erhöht werden. Bei 32 Gew.-% ist die Polymerlösung noch leicht fließend.

## Beispiel 2

### Brikettierung von Steinkohle

In einem Mischer werden 93 Teile eines feinkörnigen Gemisches aus Anthrazit- und Eßkohle (Korndurchmesser bis 3 mm, 5 Teile Bitumen und 2 Teile, berechnet als Trockensubstanz

und eingesetzt als 20 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Polyurethans gemäß Beispiel 1 bei Raumtemperatur vermengt. Anschließend wird das Gemisch in einem nachgeschalteten Knetwerk auf etwa 130°C erwärmt. Die auf diese Weise vorbereitete Brikettiermischung wird in üblicher Weise auf Walzenpressen verpreßt. Die noch warmen Briketts werden anschließend zur Abkühlung und Aushärtung noch ca. 30 min gelagert. Die auf diese Weise hergestellten Briketts weisen eine um etwa 30 % höhere Festigkeit auf als Briketts, die ohne den erfindungsgemäßen Zusatz des kationischen Polyurethans hergestellt worden sind.

#### Beispiel 3

##### Brikettierung von Braunkohle

Braunkohle wird auf einen Wassergehalt von 17 % getrocknet und auf eine Körnung von 0 bis 6 mm aufgemahlen. Nach Zusatz von 3 %, berechnet als Trockensubstanz eines kationischen Polyurethans gemäß Beispiel 1, Vermischen und Erwärmen wird das Gemisch auf einer üblichen Strangpresse zu Briketts geformt. Nach dem Pressen werden die Briketts noch ca. 6 Stunden zur Kühlung gelagert. Die Festigkeiten der Braunkohlebriketts sind gegenüber den Festigkeiten, die bei Briketts ohne den erfindungsgemäßen Zusatz des kationischen Polyurethans erhalten worden sind, bis zu 50 % verbessert.

#### Beispiel 4

##### Brikettierung von Holzkohle

Holzkohle wird, wie es bei Steinkohle üblich ist, durch Mahlen auf eine Körnung von 0 bis 10 mm zerkleinert. Dann werden 80 Teile Holzkohle, 18 Teile Bitumen und 2 Teile, berechnet als Trockensubstanz des kationischen Polyurethans gemäß Beispiel 1 vermischt und bei Temperaturen von 130°C

auf einer Walzenpresse zu Briketts geformt. Nach dem Pressen werden die Briketts noch ca. 0,5 Stunden zur Kühlung gelagert. Die Briketts weisen verbesserte Festigkeiten auf.

#### Beispiel 5

##### Brikettierung von Koksgrus

88 Teile Koksgrus, 10 Teile Bitumen und 2 Teile, berechnet als Trockensubstanz des kationischen Polyurethans gemäß Beispiel 1 werden miteinander vermengt und bei Temperaturen von 130°C auf Walzenpressen zu Briketts verpreßt. Nach Abkühlen und Lagerung weisen die Briketts eine verbesserte Festigkeit gegenüber Koksbricketts auf, die ohne den erfindungsgemäßen Zusatz des kationischen Polyurethans hergestellt worden sind.

#### Beispiel 6

In einen Mischer fügt man nacheinander 100 kg Anthrazitbrikettierkohle, 1 kg eines kationischen Polyurethans gemäß Beispiel 1 und 2 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Type MOWIOL 4-98 mit einer Viskosität von ca. 4 cP (= 0,004 Pa·s) (Handelsprodukt am Tage der Anmeldung erhältlich bei der Fa. Hoechst AG).

Die Teile werden 5 Minuten innigst vermischt und einer Doppelwalzenpresse zugeführt. Vor der Brikettierung wird die Mischung kurze Zeit mit Dampf geheizt.

Die erhaltenen Briketts zeigen eine besonders hohe Raucharmut bei der Verbrennung, die Festigkeitswerte liegen nach 20 Minuten bei ca. 80 dN/cm<sup>2</sup>. Der Kohlestoffgehalt im Rostdurchfall ist gering.

Beispiel 7

In einem Rührgefäß vereinigt man 0,5 kg des im Beispiel 6 verwendeten kationischen Polyurethans und 0,5 kg des in Beispiel 6 verwendeten Polyvinylalkohols. Die beiden Komponenten werden solange gerührt, bis ein homogenes Gemenge entstanden ist.

Das Gemisch gibt man portionsweise in 100 kg Anthrazit, der vorher auf die übliche Kornzusammensetzung gebracht worden ist. Nach inniger Durchmischung in einem Knetwerk wird die Kohle in einer Doppelwalzenpresse mit Dampf von 110°C behandelt und brikettiert.

Nach kurzer Aushärtungszeit erhält man feste Briketts, die sich durch besondere Raucharmut auszeichnen.

*R*