

Int. Cl.: C 10 C



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

400817

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE QUAKER CATS COMPANY

RESIDENCIA: 617 West Main Street, BARRINGTON,

Illinois, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA AGLOMERAR

AGREGADOS".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 124.983 del 16-3-71

400817

15 MAR 1977



1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la aglomeración de agregados por solubilización de asfalto en polvo en la superficie del agregado con un plastificante modificado de asfalto de petróleo.

5

Debido a la extendida disponibilidad comercial y a las atractivas propiedades químicas del asfalto, especialmente el asfalto del alquitrán de hulla que ablanda por encima de 100°C, estos materiales resultan muy interesantes para uso como aglomerantes o materiales de recubrimiento.

10

Una dificultad que se presenta con estos asfaltos es que son sólidos a la temperatura ambiente y a la mayoría de las temperaturas a las que pueden ser trabajados convenientemente. Por consiguiente, el uso de estos asfaltos como aglomerante para los agregados es difícil, ya que los asfaltos no modifi-

15

cados deben ser calentados a temperaturas relativamente altas antes de que pueda tener lugar un recubrimiento efectivo de las partículas de agregado por el asfalto. Además, el agregado aglomerado por asfalto sin modificar presenta el inconveniente de ablandarse cuando se calienta por encima del punto de ablandamiento del asfalto. Esto es indeseable debido a que el agregado aglomerado por asfalto tiende a combarse, hundirse o deformarse a temperaturas elevadas.

20

25

Se han sugerido aglomerantes satisfactorios a base de asfalto y furano monomérico. Estos aglomerantes pueden ser manipulados a la temperatura ambiente o próxima a la misma, se convierten en un estado termoendurecido en presencia de un catalizador y dan elevados índices de carbono Conradson.

30

Específicamente, se ha sugerido un aglomerante a base de asfalto de alquitrán de hulla modificado con furfural monomérico y ciclohexanona o una cetona alifática. También se ha su-



400817

1 gerido un aglomerante a base de asfalto de petróleo o de alquitrán de hulla modificado con alcohol furfurílico, furfural, ciclohexanona y/o óxido de mesitilo monoméricos.

5 Los aglomerantes de asfalto de alquitrán de hulla modificados con furano monomérico dan unos índices de carbono Conradson más altos que los aglomerantes preparados con asfalto de petróleo de un punto de ablandamiento similar, pero los aglomerantes de asfalto de alquitrán de hulla tienen unas viscosidades iniciales más altas y experimentan mayores aumentos de viscosidad al permanecer en reposo que los
10 aglomerantes de asfalto de petróleo de un punto de ablandamiento similar.

15 Por ejemplo, los aglomerantes fabricados con asfalto de alquitrán de hulla solamente son compatibles con hasta un 40 % en peso de furfural-ciclohexanona, pero pueden prepararse aglomerantes de asfalto de petróleo compatibles con hasta 70 % en peso de furfural-ciclohexanona. La ventaja de utilizar mayores cantidades de furfural-ciclohexanona reside en que la viscosidad inicial de aglomerante de asfalto de petróleo modificado es menor. Esto hace que el aglomerante modificado sea más manejable a la temperatura ambiente. Como
20 el aglomerante de asfalto de petróleo modificado tiene una viscosidad inicial tan baja, incluso cuando es enfriado por debajo del punto de congelación todavía tiene una viscosidad
25 suficientemente baja para ser fácilmente distribuido. Como muchas fábricas de ladrillos refractarios están mal aisladas, la viscosidad de los aglomerantes modificados a una temperatura inferior a la ambiente es muy importante.

30 El problema aparentemente imposible consiste en proporcionar un aglomerante asfáltico modificado que tenga todas



400817

1 las ventajas de los aglomerantes de asfalto y furano monomé
 rico de la técnica anterior pero que dé unos índices de car
 5 bono Conradson próximos a los de un asfalto de alquitrán de
 hulla modificado con furano y que, al mismo tiempo, tenga
 una viscosidad inicial baja y sea manejable a una temperatu
 ra inferior a la ambiente y que su viscosidad no aumente a
 una velocidad sustancial durante el almacenamiento.

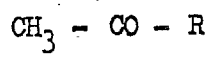
10 Un objeto de esta invención es proporcionar un pro
 cedimiento para la producción de artículos aglomerados a par
 tir de aglomerantes asfálticos modificados que son converti
 dos en un estado termoendurecido en presencia de un catali
 zador.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar un
 procedimiento en el que el aglomerante da elevados índices
 de carbono Conradson.

20 Todavía otro objeto de esta invención es proporcio
 nar un procedimiento en el que el plastificante asfáltico mo
 dificado tiene una viscosidad inicial baja, que no aumenta
 sustancialmente al enfriar hasta congelación y que no aumen
 ta a una velocidad sustancial durante el almacenamiento.

Esta invención proporciona un procedimiento para
 la aglomeración de agregados con un aglomerante asfáltico mo
 dificado, que consiste en:

25 a) mezclar de 30 a 80 partes en peso de un asfalto de petró
 leo con 70 a 20 partes en peso de dispersantes monomé
 ricos, siendo dichos dispersantes furfural y ciclohexanona
 o cetonas metil-alifáticas de fórmula:



30 donde R es un grupo hidrocarburo que contiene entre 2 y 6
 átomos de carbono;

- 5 400817 .15 MA



- 1 b) calentar la mezcla para solubilizar el asfalto de petró-
leo en los dispersantes y producir un plastificante ho-
mogéneo;
- 5 c) mezclar el agregado con dicho plastificante, un cataliza-
dor ácido o básico y 0,5 a 2 % en peso de asfalto en pol-
vo;
- d) dar a la mezcla la forma deseada y
- e) fraguar la mezcla formada.

10 De especial importancia en nuestra invención es el
uso de un plastificante de asfalto de petróleo, modificado
con furano monomérico, con una viscosidad inferior a 1000 cps
(centipoises) a 27°C, en combinación con asfalto en polvo,
preferiblemente asfalto de alquitrán de hulla en polvo. La
15 técnica anterior aconseja no poner en contacto el asfalto en
polvo con el agregado sin licuarlo primero con un plastifi-
cante o mediante la acción del calor. Una característica no-
table de nuestra invención es que proporciona un agregado
aglomerado que no presenta ninguno de los inconvenientes de
un agregado aglomerado con asfalto no modificado. Otra caracte-
20 rística es que proporciona un producto con un índice de
carbono Conradson similar al de un aglomerante de asfalto de
alquitrán de hulla modificado y, al mismo tiempo, el proce-
dimiento proporciona un plastificante asfáltico de petróleo
modificado que es fácilmente manejable a la temperatura
25 ambiente y por debajo de la misma y cuya viscosidad no aumen-
ta sustancialmente al permanecer en reposo durante el alma-
cenamiento.

30 Por el término "asfalto" entendemos los asfaltos
derivados de la hulla y del petróleo. Las palabras "asfalto
de alquitrán de hulla" y "asfalto de petróleo" en esta memo-

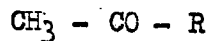
400817

15 MAR

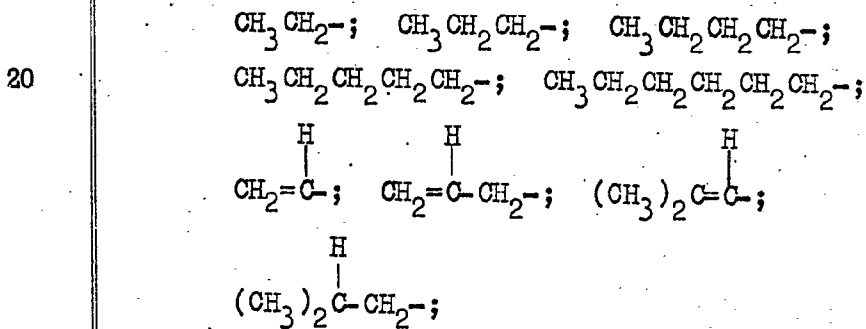


1 ria se utilizan en el mismo sentido que en la técnica an-
 5 terior. Un tipo preferido de asfalto de petróleo presenta
 un punto de ablandamiento (norma ASTM Ensayo D-36-64T, Ensa-
 yo de Anillo y Bola) de unos 240° a 300°F (115,5 a 149°C) y
 un índice de carbono Conradson (norma ASTM Ensayo D-2416) de
 48 a 68 % en peso, aproximadamente. Un tipo preferido de as-
 ffalto de alquitrán de hulla tiene un punto de ablandamiento
 comprendido entre 130 y 160°C y un índice de carbono Conrad-
 son del orden de 60 a 80 % en peso.

10 Las cetonas metil-alifáticas útiles en esta inven-
 ción son compuestos de fórmula:



donde R es un grupo hidrocarburo que contiene entre 2 y 6
 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo monovalente puede
 15 presentar una insaturación alifática, pero esta no es esen-
 cial. Los grupos hidrocarburo adecuados son los de cadena
 lineal y ramificada. Son ejemplos de grupos hidrocarburos sa-
 tisfactorios los siguientes:



25 y similares.

Es esencial que el plastificante de asfalto de pe-
 tróleo modificado homogéneo utilizado en esta invención con-
 tenga de 30 a 80 partes en peso de asfalto de petróleo y de
 70 a 20 partes en peso de una combinación de furfural y ci-
 clohexanona o cetonas metil-alifáticas, como dispersantes.
 30



1 Si se utilizan más de 70 partes en peso de furfural y ciclo
hexanona o cetona metil-alifática con el asfalto de petró-
leo, es difícil, y en la mayoría de los casos imposible, obte-
ner un plastificante que sea compatible a la temperatura
5 ambiente. Por "compatible" entendemos que la composición es
homogénea y no se separa en fases diferentes a la temperatu-
ra especificada. Si se mezclan menos de 20 partes en peso
de furfural y ciclohexanona o cetona metil-alifática con el
asfalto de petróleo, generalmente es imposible obtener un
10 plastificante que tenga una viscosidad inferior a 100 cps
a 27°C. Consideramos una característica muy interesante de
nuestro procedimiento que el plastificante tenga una visco-
sidad inferior a 1000 cps a 27°C. Si el plastificante tiene
una viscosidad inicial inferior a 1000 cps cuando es prepa-
15 rado por primera vez, resulta muy manejable porque moja fá-
cilmente al asfalto en polvo y al agregado. Además, un plasti-
ficante de asfalto de petróleo modificado con furano, con
una viscosidad inicial menor de 1000 cps a la temperatura
ambiente, también tiene una viscosidad suficientemente baja
20 a una temperatura inferior a la ambiente (v.g. -10°F, -23°C)
para ser manejable sin calentar.

La cantidad de furfural en proporción con la canti-
dad de cetona metil-alifática o de ciclohexanona en el plas-
tificante no es un factor estrechamente crítico. Se prefie-
25 re que el furfural y la ciclohexanona o cetona metil-alifáti-
ca se encuentren en una relación de 1:1 a 2:1 cuando el ca-
talizador es básico y el agregado es neutro o básico. No se
obtiene ninguna ventaja mensurable utilizando cantidades re-
lativas distintas a las indicadas:

30 Se ha encontrado ventajoso, cuando el catalizador es

400817¹⁵



1 ácido y el agregado es neutro o ácido, utilizar mezclas
de alcohol furfurílico y furfural en lugar de furfural so-
lo como porción furánica monomérica del dispersante. La can-
5 tidad de alcohol furfurílico en proporción con la cantidad
de furfural y ciclohexanona o cetona metil-alifática tam-
poco es estrechamente crítica. Hemos encontrado que el furfu-
ral, el alcohol furfurílico y la ciclohexanona o cetona me-
til-alifática pueden encontrarse en una relación de 1:1:1
10 a 2:0,5:1. Aunque pueden emplearse otras cantidades relati-
vas, no se obtiene ninguna ventaja mensurable con ello. Es
preferible que el furfural, el alcohol furfurílico y la ci-
clohexanona o la cetona metil-alifática se encuentren en la
relación de 1:1:1.

15 Para preparar el plastificante homogéneo modificado
con furano utilizado en esta invención, es esencial que el
asfalto de petróleo, el alcohol furfurílico y/o el furfural
y la ciclohexanona y/o la cetona metil-alifática sean mez-
clados entre sí. También es esencial calentar la mezcla du-
rante un determinado tiempo, a una temperatura suficiente
20 para solubilizar el asfalto de petróleo, con lo que se ob-
tiene un plastificante de asfalto de petróleo homogéneo.
El tiempo y la temperatura necesarios para solubilizar el
asfalto de petróleo en los dispersantes monoméricos varía
25 con el punto de ablandamiento de aquél, con el origen del
asfalto de petróleo, con la cantidad total de dispersantes
monoméricos y con las cantidades relativas de los diversos
dispersantes monoméricos. Debe evitarse un calentamiento
excesivo para evitar la polimerización prematura del plas-
tificante. Aunque los parámetros de tiempo y temperatura ne-
30 cesarios para solubilizar el asfalto de petróleo en los dis-

400817

15 MAR 1952



1 persantes monoméricos no pueden ser establecidos de forma
general, son fácilmente determinados por los expertos en
la técnica. Por ejemplo, hemos encontrado que puede conse-
5 guirse la solubilización del asfalto en los dispersantes
monoméricos elevando gradualmente la temperatura de la mez-
cla desde la ambiente hasta 35-60°C, a lo largo de un pe-
riodo de varias horas, por ejemplo 4 horas. Aunque el tiem-
po necesario para producir un plastificante homogéneo es
en gran parte función de la composición de la mezcla, tam-
10 bién es función de la eficacia de la agitación de la mezcla
durante el proceso de solubilización del asfalto de petró-
leo en los dispersantes monoméricos.

15 El plastificante homogéneo, junto con un cataliza-
dor, se mezcla con el agregado. Aunque no es crítico el
orden de la mezcla, se prefiere mezclar primero el agregado
y el catalizador. A esta mezcla se agrega el plastificante
asfáltico modificado. Otro método consiste en mezclar el ca-
talizador, el agregado y el plastificante asfáltico modifi-
20 cado de una sola vez.

25 El agregado seleccionado dependerá de la aplicación
particular a que se destina el agregado aglomerado. Si el
agregado aglomerado ha de ser utilizado como núcleo en apli-
caciones de fundería, entonces el agregado seleccionado pue-
de ser cualquiera de los materiales formadores de núcleo co-
nocidos, como cuarzo, arena silícea, óxido de circonio, are-
na de mar, arena de banco fluvial, arena de lago, arena de
moldeo regenerada, olivina, cromita y similares. Si el agre-
gado aglomerado ha de ser utilizado en aplicaciones refrac-
30 tarias, entonces es seleccionado entre carbono y materiales
no combustibles como óxidos metálicos. Estos óxidos, a su

40081715



1 vez, pueden ser alúmina, zirconia, magnesia, zirconio, mine-
ral de cromo, óxido de cromo y dolomita calcinada. También
pueden emplearse mezclas de los diversos materiales, natu-
ralmente.

5 El tamaño de las partículas del agregado no es crí-
tico en absoluto y puede ser cualquiera de los comúnmente
utilizados en la técnica. Por ejemplo, los tamaños de parti-
cula pueden variar entre piezas con una sección transversal
de hasta 0,5" (12,7 mm) y partículas finamente divididas,
10 pasando por las que atraviesan un tamiz de 200 mallas de las
normas estadounidenses. Algunas veces se utilizan mezclas
de partículas de diferentes tamaños, como es sabido.

15 La cantidad de plastificante empleada sobre el agre-
gado y el asfalto en polvo depende, como se sabe, de la su-
perficie específica, porosidad, forma, etc de las partículas
de agregado. Por razones económicas, no se utiliza más aglo-
merante que el necesario para humedecer el agregado y el as-
falto en polvo y aglomerar eficazmente las partículas de
20 agregado. Por ejemplo, si el agregado es grafito o carbono
finamente divididos, la cantidad de plastificante puede ser
tan alta como 35 % en peso, calculado sobre el peso del agre-
gado. Si el agregado es arena, por ejemplo, hemos encontrado
que solamente es necesario de 0,5 a 2 % en peso de plastifi-
cante sobre el peso de la arena para aglomerar efectivamente
25 las partículas de agregado.

También utilizamos entre 0,5 y 2 % en peso de asfal-
to en polvo con el agregado. Si se emplea menos del 0,5 %,
los índices de carbono Conradson serán demasiado bajos. Si
30 se emplea más del 2 % en peso, el plastificante de asfalto
de petróleo modificado no solubiliza suficientemente al as-

-11-
400817

15



1 falta en polvo en la superficie del agregado.

5 En esta invención se utilizan como catalizadores los ácidos y las bases comúnmente empleados en la técnica. Los catalizadores ácidos adecuados son ácidos orgánicos e inorgánicos como clorhídrico, sulfúrico, nítrico, ortofosfórico, benzosulfónico, toluensulfónico, naftalensulfónico, maleico, oxálico, malónico, ftálico, láctico y cítrico. Entre los catalizadores ácidos adecuados también se encuentran los del tipo de Friedel-Crafts, tales como cloruro férrico, cloruro de aluminio y cloruro de cinc. Entre los catalizadores ácidos adecuados se encuentran los anhídridos orgánicos como anhídrido maleico y anhídrido ftálico. Son ejemplos de otros catalizadores ácidos convencionales satisfactorios las sales de ácidos minerales de urea, tiourea, ureas sustituidas como metilurea y feniltiourea; las sales minerales de etanolaminas como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina y las sales de ácidos minerales de aminas como metilamina, trimetilamina, anilina, bencilamina, morfolina, etc.

15 El catalizador ácido preferido tiene un K_a de 10^{-3} como mínimo.

20 Los catalizadores básicos adecuados son los hidróxidos alcalinos como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares y los hidróxidos alcalino-térreos como hidróxido magnésico, hidróxido cálcico y similares. Otros catalizadores básicos satisfactorios son, por ejemplo, los catalizadores amínicos como aminas primarias, v.g. etilamina, propilamina, etc, aminas secundarias, v.g. di-isopropilamina, dimetilamina, etc y aminas terciarias, v.g. tri-isobutilamina, trietilamina, etc. Son ejemplos de

4008175



1 otros catalizadores básicos satisfactorios las mezclas de
bases minerales y aminas, tal como una mezcla de hidróxido
sódico y tri-n-butilamina y las mezclas de bases minerales
5 fuertes y débiles como las de hidróxido sódico e hidróxido
cálcico. Los catalizadores básicos preferidos tienen un
K_p de 10⁻⁴ como mínimo.

Se prefiere utilizar un catalizador básico cuando
el componente furánico monomérico del dispersante es furfu-
ral y un catalizador ácido cuando el componente furánico es
10 una combinación de furfural y alcohol furfurílico. La natu-
raleza del agregado también influye en la elección del cata-
lizador. Por ejemplo, si el agregado es alcalino, la basici-
dad del mismo neutralizará al catalizador ácido e inhibirá
el curado satisfactorio. Un catalizador ácido también puede
15 tener un efecto perjudicial sobre el agregado alcalino. Por
lo tanto, se prefiere emplear un catalizador ácido con un
agregado ácido o neutro y un catalizador básico con un agre-
gado alcalino. Son ejemplos de agregados ácidos o neutros
la arena, el grafito, el carbón, etc. Son ejemplos de agre-
20 gados básicos la dolomita y la magnesita.

La cantidad de catalizador variará con el tipo de
agregado y el tiempo de fraguado deseado. Por ejemplo, la are-
na con una gran proporción de arcilla puede presentar una
alta demanda de ácido y requerir más catalizador ácido. En
25 general, cuanto mayor sea la cantidad de catalizador más rá-
pido es el fraguado. Habitualmente no es conveniente un fragua-
do demasiado rápido, ya que la duración en estado manejable
del agregado no fraguado pero aglomerado sería demasiado cor-
ta. La cantidad de catalizador puede ser determinada fácil-
30 mente por cualquier experto en la técnica. Por ejemplo, he-



400817

15 MAR 1978

1 mos encontrado que, para la mayoría de los fines, es adecuado de 20 a 50 % en peso de catalizador, sobre el peso del plastificante de asfalto de petróleo modificado, cuando el agregado es arena.

5 El aglomerante de esta invención puede ser fraguado a la temperatura ambiente (25°C). Sin embargo, los artículos producidos por el procedimiento de esta invención que son fraguados elevando gradualmente la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 250°C a lo largo de varias horas
10 presentan una mayor resistencia mecánica. La velocidad de aumento de la temperatura es en gran parte función del tamaño del artículo aglomerado que ha de ser fraguado. Los artículos grandes deben ser calentados a una velocidad menor de aumento de la temperatura que los artículos pequeños con
15 objeto de que la temperatura sea uniforme en toda la masa del artículo y por lo tanto se eviten las perjudiciales tensiones internas producidas por un calentamiento irregular del artículo. En los ejemplos siguientes se incluyen velocidades ilustrativas para muestras dadas. Los artículos fraguados
20 cuando el agregado es magnesita o dolomita son adecuados como recubrimientos refractarios.

25 El procedimiento de esta invención puede comprender además la pirólisis o el grafitado del aglomerante cuando el agregado es un material refractario, por calentamiento del artículo aglomerado a temperaturas más altas, siguiendo procedimientos conocidos. Por ejemplo, el aglomerante puede ser pirolizado calentando la mezcla fraguada de asfalto en polvo, plastificante, catalizador y agregado refractario en
30 una atmósfera no oxidante a una temperatura de 800°C como

400817



1 mínimo, para pirolizar el aglomerante y formar un producto
refractario aglomerado con carbono adecuado, por ejemplo
cuando el agregado es carbono, para electrodos de carbono.
La mezcla pirolizada puede ser calentada después en una at-
5 mósfera no oxidante a una temperatura de 2600°C como mínimo
para grafitar el aglomerante y formar un producto refracta-
rio grafitado.

Las siguientes realizaciones preferidas de la inven-
ción se presentan con fines ilustrativos para mostrar la me-
10 jor forma de ponerla en práctica. Resultará evidente para
los expertos en la técnica que pueden introducirse varios
cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcan-
ce de la invención tal como está definida con más exactitud
en las reivindicaciones del apéndice.

15 En las realizaciones preferidas, el porcentaje en
peso del aglomerante coqueado retenido fué determinado de
acuerdo con la norma ASTM Ensayo D-2416 (Ensayo de carbono
Conradson) y el punto de ablandamiento del asfalto fué deter-
minado de acuerdo con la norma ASTM D-36-64T (Ensayo de Ani-
20 llo y Bola). La viscosidad de los plastificantes fué medida
con un viscosímetro Brookfield, Modelo LVF. Las resistencias
a la compresión del agregado aglomerado fraguado a la tempe-
ratura ambiente y templado fueron determinadas con un apare-
to Instron, a una velocidad de la cabeza de 0,5" (12,7 mm)
25 por minuto. También debe entenderse que el tamaño de malla
se refiere a las normas estadounidenses sobre tamaños de ta-
mices. Salvo indicación en contrario, los porcentajes son
en peso.

30

EJEMPLO 1

En este ejemplo, se prepararon los plastificantes

400817

15 MAR 1972



1 asfálticos modificados en un matraz de tres bocas y 2 li-
 tros de capacidad, provisto de termómetro, condensador, agi-
 tador mecánico y una camisa de calefacción. En el matraz
 se introdujeron los dispersantes monoméricos, furfural y
 5 ciclohexanona, y después se agregó el asfalto. El conteni-
 do del matraz se agitó elevando la temperatura hasta 70°C
 y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas, elevándola
 después hasta 90°C y manteniéndola durante 2 horas más. Los
 plastificantes resultantes fueron embotellados en caliente,
 10 dejándolos enfriar en contenedores tapados ligeramente. Las
 viscosidades de los plastificantes enfriados, junto con la
 composición de cada plastificante, se encuentran en la si-
 guiente Tabla I.

TABLA I

15 Viscosidad del plastificante de asfalto de alquitrán de hu-
 lla modificado frente a la viscosidad del plastificante de
 asfalto de petróleo modificado.

% en peso de FC(1) en el plastificante	150°C	110°C	120°C	150°C
	AAH(2)	AAH(2)	AP(3)	AP(3)
20 32	39.000	1.620		
36	10.600	630	820	5.300
40	6.400			
50		Incompa- tible	67	
25 69			17	
70			9	Incompatible

- (1) FC = Furfural-ciclohexanona en una relación molar 2:1
 (2) AAH = Asfalto de alquitrán de hulla
 (3) AP = Asfalto de petróleo

30 Las viscosidades de los plastificantes preparados
 por el procedimiento antes descrito a diversas temperaturas.

400817



1 junto con la composición de los plastificantes, se encuentran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Viscosidad a baja temperatura (4)

5 Temperatura	40 % FC(5) en AAH	50 % FC(6) en AP	60 % FC(6) en AP	70 % FC(6) en AP
77°F (25°C)	23.000	67	17	9
65°F (18°C)	95.000			
59°F (15°C)	100.000			
10 26°F (-3°C)	Sólido	1213	256	Incompatible

(4) Viscosidad dada en centipoises

(5) AAH con un punto de ablandamiento de 150°C

(6) AP con un punto de ablandamiento de 115°C.

15 La estabilidad de los plastificantes preparados por el procedimiento anterior durante el almacenamiento, junto con la composición del plastificante, se encuentran en la siguiente tabla:

TABLA III

Estabilidad de los plastificantes de asfalto de alquitrán de hulla modificado frente a la de los plastificantes de asfalto de petróleo modificado.

20 Intervalo de tiempo	36 % FC en AAH(8)	50 % FC en AP(9)
Viscosidad inicial(7)	6.400	66
15 días a T.A.(10)	8.700	-
25 21 días a T.A.		73
30 días a T.A.	8.900	77
15 días a 100°F (37,8°C)	9.600	-
21 días a 100°F (37,8°C)		78
30 días a 100°F (37,8°C)	11.700	83
30 30 días a 150°F (65,5°C)		356

400817

15 MAR. 1955



- 1 (7) Viscosidad dada en centipoises
(8) AAH con un punto de ablandamiento de 150°C
(9) AP con un punto de ablandamiento de 115°C
(10) T.A. = temperatura ambiente.

5 EJEMPLO 2


Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 se prepararon unos plastificantes conteniendo asfalto y con las composiciones indicadas en la tabla dada más adelante. También se prepararon plastificantes conteniendo solamente furfural y ciclohexanona, por simple mezclado de estos dispersantes monoméricos entre sí.

10 Se prepararon mezclas refractarias en una mezcladora Clearfield, Modelo 150, a partir de 4.200 g de agregado de magnesita de +4 a -325 mallas, 252 g de una combinación como la indicada en la Tabla IV de plastificante y asfalto de alquitrán de hulla en polvo (punto de ablandamiento: 150°C) y 13 g de una mezcla en polvo de hidróxido sódico e hidróxido cálcico sobre carbono como catalizador. El agregado, el asfalto en polvo, caso de utilizarse, y el catalizador fueron previamente mezclados durante 2 minutos para asegurar una distribución completa y uniforme. Después se añadió el plastificante y los materiales se mezclaron durante 7 minutos.

20 A continuación las mezclas refractarias fueron prensadas en cilindros utilizando un molde de acero endurecido. Estos cilindros medían 2 x 2" (5 x 5 cm). A continuación los cilindros fueron cuidadosamente pesados con una aproximación de 0,1 g.

30 Algunos de los cilindros fueron templados antes de ser ensayados para determinar la compresión permanente y la

400817¹⁵ MAR 1972



1 pérdida de peso y otros se dejaron fraguar a la temperatu-
ra ambiente. Los cilindros que fueron mezclados antes del
ensayo fueron fraguados en una estufa de corriente de aire
5 utilizando un ciclo de 12 horas. Este ciclo estaba consti-
tuido por 8 horas a 100°C, 2 horas a 150°C y 2 horas a
250°C. Los cilindros fraguados a la temperatura ambiente se
dejaron permanecer a dicha temperatura (aproximadamente
75°F, 34°C) durante 7 días, antes de ser ensayados.

10 La pérdida de peso de los cilindros templados fué
determinada volviéndolos a pesar con una aproximación de
0,1 g después de haber vuelto a la temperatura ambiente.
La pérdida de peso está calculada sobre el porcentaje de
diferencia de peso entre el peso inicial de los cilindros
y el peso de los mismos una vez templados.

15 Los cilindros que fueron cocidos después de haber
sido templados, se enterraron en carbono en una caja metá-
lica provista de tapa. La caja se introdujo en un horno
eléctrico Lindberg y la temperatura fué aumentada gradual-
mente hasta 1800°F (982°C), durante un período de 6 horas.
20 A continuación la temperatura se mantuvo a 1800°F (982°C)
durante 5 horas. Después se apagó el horno y se dejó en-
fríar la caja dentro del horno a lo largo de un periodo de
12 horas o hasta que los cilindros podían ser manejados.
Entonces se determinó el porcentaje de aglomerante coqueado
25 conservado.

30 La pérdida de peso del producto templado, el
aglomerante conservado coqueado y la resistencia a la com-
presión a la temperatura ambiente y en estado templado de
los cilindros preparados por los procedimientos antes des-
critos se encuentran en la siguiente tabla.

400817

400817



Tabla IV

% WC	Composición carbitivante total		Pérdida de peso, tem- plado	Aglomerante conservado congelado	Resistencia a la compresión a 300 (1490) psi (kg/cm ²)	
	% AAH (11)	% AP (12)			Fraguado a 115°	Fraguado templado
35	0	0	13,8 %	64,36 %	635 (44,6)	3400 (239)
35	0	15	13,1	62,25	500 (35,1)	2775 (195)
30	0	20	11,0	61,59	540 (38,0)	2680 (188)
25	0	25	10,4	64,45	300 (21,1)	2300 (162)
32	68	0	9,2	64,46	463 (32,5)	2700 (190)

(11) AAH con un punto de ablandamiento 150°C

(12) AP con un punto de ablandamiento 115°C

400817

Tabla IV

Composición aglutinante total

%	Plastificante total			Pérdida de peso, templado	Aglomerado
	FC	AAH (11)	AP (12)		
35	0	0	65	13,8 %	64,36
35	0	15	50	13,1	62,25
30	0	20	50	11,0	61,59
25	0	25	50	10,4	64,45
32	68	0	0	9,2	64,46

(11) AAH con un punto de ablandamiento 150°C

(12) AP con un punto de ablandamiento 115°C

1

5

10

15

20

25

50

4008175
10 1972
10 1972

Tabla IV

Pérdida de peso, templado	Aglomerante conservado coqueado	Resistencia a la compresión a 300° (149°0), psi (kg/cm ²)	
		Fraguado a T.A.	Fraguado templado
13,8 %	64,36 %	635 (44,6)	3400 (239)
13,1	62,25	500 (35,1)	2775 (195)
11,0	61,59	540 (38,0)	2680 (188)
10,4	64,45	300 (21,1)	2300 (162)
9,2	64,46	463 (32,5)	2700 (190)

400817



EJEMPLO 3

1

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se preparan los plastificantes de la composición dada en la siguiente tabla.

5

Se preparan mezclas refractarias siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 y después son sometidas a ensayo. Los resultados del ensayo se encuentran también en la siguiente tabla.

10

15

20

25

30

400817

- 21 -

400817

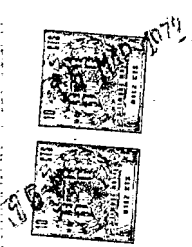


Tabla V

Composición esclutinante total

% de plastifican- te total		% de AAH(11) en rolvo	Densidad en crudo (15)	Pérdida de peso, tex- plado	Densidad, templado (15)	Aglomerante conservado	Densidad conservado (15)
% FC	% AP(13)						
32	32	36	3,03	18,4 %	3,00	60,68 %	2,97
25	25	50	3,04	10,4	3,03	64,45	2,98
20	20	60	2,99	13,2	2,96	61,23	2,93
16,7	16,7	66,6	2,94	9,9	2,93	68,67	2,89

- (13) AP con un punto de ablandamiento de 150°C
- (14) AAH con un punto de ablandamiento de 115°C
- (15) Densidad = gramos/centímetro cúbico

1

5

10

15

20

25

30

400817

400817

- 21 -

1

Tabla VComposición aglutinante total

5	<u>% de plastifican- te total</u>		<u>% de AAH(11) en rolvo</u>	<u>Densidad en crudo (15)</u>	<u>Pérdida de peso, ter- plado</u>
	<u>% FC</u>	<u>% AP(13)</u>			
	32	32	36	3,03	18,4 %
	25	25	50	3,04	10,4
	20	20	60	2,99	13,2
10	16,7	16,7	66,6	2,94	9,9

(13) AP con un punto de ablandamiento de 150°C

(14) AAH con un punto de ablandamiento de 115°C

(15) Densidad = gramos/centímetro cúbico

15

20

25

30

400817



Tabla V

<u>en</u> <u>)</u>	<u>Pérdida de</u> <u>peso, ter-</u> <u>plado</u>	<u>Densidad,</u> <u>templa-</u> <u>do</u> <u>(15)</u>	<u>Aglomerante</u> <u>conservado</u> <u>coqueado</u>	<u>Densidad</u> <u>coqueado</u> <u>(15)</u>
	18,4 %	3,00	60,68 %	2,97
	10,4	3,03	64,45	2,98
	13,2	2,96	61,23	2,93
	9,9	2,93	68,67	2,89

c

400817



EJEMPLO 4

1 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero
empleando alcohol furfurílico en sustitución de parte del
furfural, se preparan plastificantes con las composiciones
5 citadas en la tabla dada más adelante.

Se preparan mezclas refractarias en una mezcladora
Clearfield, Modelo 150, a partir de 4000 g de antracita
calcinada +4 a -325 mallas, 1000 g de una combinación como
la indicada en la siguiente tabla de plastificante y asfalto
10 de alquitrán de hulla en polvo (punto de ablandamiento,
150°C) y 50 g de una solución metanólica al 50 % de ácido
p-toluensulfónico como catalizador. El agregado, el asfalto
en polvo y el catalizador son mezclados previamente durante
2 minutos para garantizar una distribución completa y uni-
15 forme. Después se agrega el plastificante y los materiales
se mezclan durante 7 minutos.

A continuación las mezclas refractarias se comprimen
en cilindros utilizando un molde de acero endurecido. Es-
tos cilindros miden 2 x 2" (5 x 5 cm).

20 A continuación los cilindros son templados en una
estufa de corriente de aire, empleando un ciclo de 12 horas.
Este ciclo está formado por 8 horas a 100°C, 2 horas a 150°C
y 2 horas a 250°C.

25 A continuación los cilindros se someten a cocción.
El proceso de cocción se realiza mediante las siguientes eta-
pas: Los cilindros se entierran en carbono en una caja metá-
lica provista de tapa. La caja se introduce en un horno eléc-
trico Lindberg y la temperatura se eleva gradualmente hasta
1800°F (982°C), durante un periodo de 6 horas. Después la
30 temperatura se mantiene a 1800°F (982°C) durante 5 horas. A

400817⁷⁵



1 continuación se apaga el horno y la caja se deja enfriar
 en el interior del mismo durante un periodo de 12 horas. En-
 tonces se determina el porcentaje de aglomerante coqueado
 5 do conservado. En cada caso el porcentaje de aglomerante coquea-
 do conservado cuando el plastificante contiene alcohol fur-
 furílico es mayor que cuando el plastificante no contiene
 alcohol furfurílico.

TABLA VI

Composición del aglomerante total

10 % de plastificante total

<u>% FL (16)</u>	<u>% AF (17)</u>	<u>% CH (18)</u>	<u>% AP (19)</u>	<u>% AAH en polvo (20)</u>
16,50	16,75	16,75	50	50
33,25		16,75	50	50

- 15 (16) FL = furfural
 (17) AF = alcohol furfurílico
 (18) CH = ciclohexanona
 (19) AP con un punto de ablandamiento de 150°C
 (20) AAH con un punto de ablandamiento de 115°C

20 Los ejemplos anteriores indican claramente las con-
 secuciones de esta invención. En el Ejemplo 1, se demuestra
 en la Tabla I que los plastificantes preparados con asfaltos
 de alquitrán de hulla son solamente compatibles cuando no
 más del 40 % en peso del plastificante es una combinación
 25 de furfural y ciclohexanona. Se demuestra que los plastifi-
 cantes de asfalto de petróleo modificado que son compatibles
 a la temperatura ambiente pueden obtenerse con hasta el 70 %
 en peso de una combinación de furfural y ciclohexanona.

30 También se demuestra en la Tabla II del Ejemplo 1
 que los plastificantes de asfalto de petróleo modificado tie

400817¹⁹⁵



1 nen una viscosidad inicial más baja y no experimentan práctic
camente aumento de viscosidad al ser enfriados a temperatu-
ras más bajas que en el caso de los plastificantes de asfal-
to de alquitrán de hulla modificado. Los plastificantes de
5 asfalto de petróleo modificado tienen una viscosidad inicial
tan baja que incluso cuando son enfriados por debajo de la
temperatura de congelación todavía pueden ser fácilmente
distribuidos sobre un agregado.

En la Tabla III del Ejemplo 1 se muestra claramen
10 te la marcada mejora obtenida en la estabilidad de los aglo-
merantes de asfalto de petróleo modificado sobre los aglome-
rantes de asfalto de alquitrán de hulla modificado. Durante
un periodo de 30 días, tanto a la temperatura ambiente como
a 100°F (38°C), la viscosidad de los plastificantes de asfal-
15 to de petróleo modificado aumenta mucho más lentamente que
la de los plastificantes de asfalto de alquitrán de hulla
modificado. Incluso aunque la viscosidad de los plastifican-
tes de asfalto de petróleo modificado aumente hasta el doble
de su viscosidad inicial, los valores de la viscosidad ini-
20 cial son tan bajos que el aglomerante todavía se distribuye
muy fácilmente sobre el agregado en el procedimiento de nues-
tra invención.

En el procedimiento de esta invención no se utili-
zan los plastificantes de asfalto de alquitrán de hulla mo-
25 dificado del Ejemplo 1, pero han sido incluidos para demos-
trar que son compatibles con una cantidad más pequeña de dis-
persantes monoméricos, tienen una viscosidad inicial mayor
y no son tan estables como los plastificantes de asfalto de
petróleo modificado que son los utilizados en nuestro pro-
30 cedimiento.

400817



1 El principal objetivo del Ejemplo 2 es demostrar
que los artículos aglomerados producidos con un plastifican
te de asfalto de petróleo modificado complementados con un
asfalto de alquitrán de hulla en polvo presentan una pérdi-
5 da de peso por templado y un porcentaje de aglomerante con-
servado coqueado comparables a los de los aglomerantes de
la técnica anterior constituidos por asfalto de alquitrán
de hulla solubilizado en los mismos dispersantes monomé-
ricos empleados en el plastificante de asfalto de petróleo mo-
10 dificado. El ejemplo también demuestra que un plastificante
de asfalto de petróleo modificado suplementado con asfalto
de alquitrán de hulla en polvo presenta una pérdida de peso
por templado menor que un aglomerante formado por asfalto
de alquitrán de hulla en polvo que no ha sido solubilizado
15 primero por los dispersantes monoméricos sino que es mezcla-
do con el agregado y después solubilizado con los dispersan-
tes monoméricos sobre la superficie del agregado. Los artí-
culos preparados con plastificantes que no contienen asfal-
to de petróleo complementado con asfalto en polvo no son uti-
20 lizados en el procedimiento de esta invención pero han sido
preparados para demostrar los beneficios que se obtienen so-
bre el método anterior de puesta en práctica del proceso.
Los artículos preparados con plastificantes que contienen
asfalto de petróleo complementado con asfalto en polvo pre-
25 sentan los enormes beneficios del procedimiento de nuestra
invención.

El Ejemplo 3 indica que cuando los dispersantes mo-
noméricos contienen 50 % en peso del plastificante, se produ-
cen los mejores artículos aglomerados cuando la relación de
30 plastificante a asfalto en polvo es de 1:1. Aumentando la

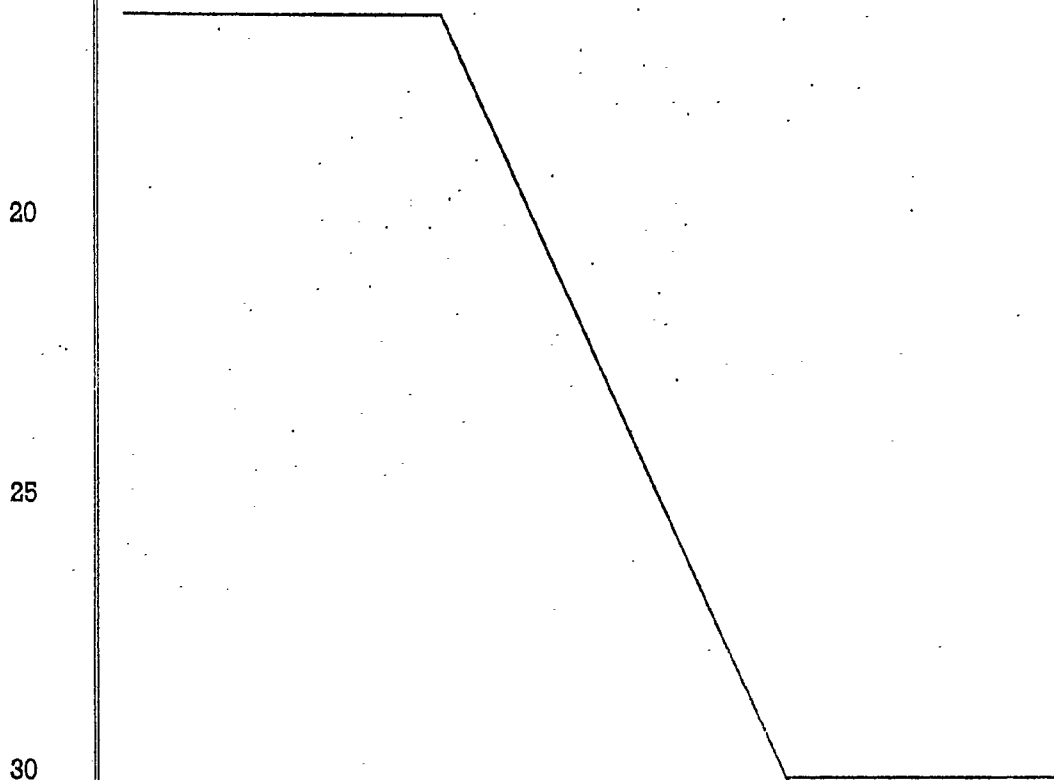
400817



1 porción de asfalto en polvo del aglomerante se obtiene un
valor mayor del carbono conservado pero las densidades del
artículo aglomerado son inferiores a las de los artículos
5 producidos cuando la relación de plastificante a asfalto en
polvo es de 1:1. Todos los artículos aglomerados de este
ejemplo han sido preparados por el procedimiento de esta
invención.

El objetivo del Ejemplo 4 es demostrar que un plas-
tificante de esta invención que contiene alcohol furfurílico
10 proporciona mayores porcentajes de aglutinante conservado
coqueado, cuando el catalizador es un catalizador ácido, que
cuando el plastificante de esta invención no contiene al-
cohol furfurílico.

En resumen, la Patente de Invención que se soli-
15 cita deberá recaer sobre las siguientes:



4008175

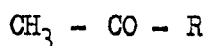


1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para aglomerar agregados con un aglomerante de asfalto modificado que consiste en mezclar de 30 a 80 partes en peso de asfalto de petróleo con 70 a 20 partes en peso de dispersantes monoméricos, en el que dichos dispersantes son furfural y ciclohexanona o cetonas metil-alifáticas de fórmula:



10

donde R es un grupo hidrocarburo que contiene entre 2 y 6 átomos de carbono, calentar la mezcla para solubilizar el asfalto de petróleo en los dispersantes y producir un plastificante homogéneo, mezclar el agregado con dicho plastificante, un catalizador ácido o básico y de 0,5 a 2 % en peso de asfalto en polvo, dar a la mezcla la forma deseada y fraguar la mezcla conformada.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el furfural y la ciclohexanona o la cetona metil-alifática se encuentran en una relación de 1:1 a 2:1.

20

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador es una base fuerte con un K_b de 10^{-4} como mínimo.

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el asfalto en polvo es asfalto de alquitrán de hulla en polvo.

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en el que el dispersante monomérico contiene además alcohol furfurílico.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que el furfural, el alcohol furfurílico y la ciclohexanona o la cetona metil-alifática se encuentran en la rela

30

A handwritten signature or mark, possibly initials, written in dark ink.

195 M



400817

1 ción de 1:1:1 a 2:0,5:1.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que el furfural, el alcohol furfurílico y la ciclohexanona se encuentran en la relación de 1:1:1 a 2:0,5:1.

5 8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2,3 o 4, en el que el dispersante contiene además alcohol furfurílico y el catalizador es un ácido fuerte con un K_a de 10^{-3} como mínimo.

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 35° y 60° C, durante no más de 4 horas.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el agregado es un agregado refractario y además comprende la etapa adicional de calentar la mezcla fraguada en una atmósfera no oxidante a una temperatura de 800° C como mínimo para pirolizar dicho aglomerante y formar un producto refractario aglomerado con carbono.

15 20 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, que comprende además el calentamiento de la mezcla pirolizada en una atmósfera no oxidante a 2600° C como mínimo, para grafitar dicho aglomerante y formar un producto refractario grafitado.

25 12. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA AGLOMERAR AGREGADOS".

75



400817

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 15 Marzo 1972
BERNARDO UNGRIA

D.P.

10

15

20

25

30