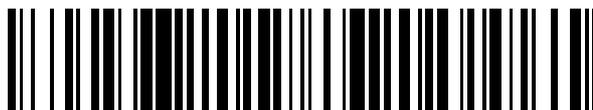


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 332**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010 E 10765901 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2486071**

54 Título: **Resinas de uretano basadas en lignito con propiedades de suspensión y rendimiento aglutinante de arena de fundición aumentados**

30 Prioridad:

06.10.2009 US 574475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.01.2015

73 Titular/es:

**AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
2870 Forbs Avenue
Hoffman Estates, IL 60192, US**

72 Inventor/es:

**SENGUPTA, ASHOKE K.;
LOSACCO, VINCENT J. y
DARLINGTON, JERALD W.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 527 332 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas de uretano basadas en lignito con propiedades de suspensión y rendimiento aglutinante de arena de fundición aumentados

5

Campo técnico

Esta invención se refiere a aglutinantes de resinas polimerizables, particularmente útiles como aglutinantes de fundición, procesos para hacer hormas de fundición curando los aglutinantes en el sitio después de formar el molde o núcleo de fundición, mezclas de fundición y componentes aglutinantes de resina o kits multipartes que se mezclan en el sitio para aglutinar agregados de fundición tal como arena, en una forma deseada.

10

Antecedentes y estado de la técnica

En la técnica de fundición, se usa fundición en arena para hacer partes metálicas. En la fundición en arena, las hormas de fundición, llamadas moldes, moldes de fundición exteriores, y núcleos, moldes de fundición interiores, se hacen de una mezcla de un agregado de fundición, tal como arena, y un aglutinante. Las dos categorías de moldes de arena son "verde" y "rígido". Los moldes de arena verdes están unidos con arcilla y agua. Los moldes de arena rígidos están unidos con resinas orgánicas y se pueden endurecer usando uno de varios métodos, incluyendo horneado, curado con un reactivo químico, e irrigación con un gas reactivo. El metal fundido se echa dentro y alrededor de las hormas de fundición después de que se hayan endurecido. Los aglutinantes, por ejemplo, resinas de fenol formaldehído o resinas de fenol-isocianato (poliuretano), usados para formar las hormas de fundición típicamente contienen una cantidad significativa de solvente orgánico, que puede emitir gases nocivos, así como reactivos libres, por ejemplo, formaldehído o isocianato y fenol libre, que son perjudiciales para el metal de moldeo y el medio de la fundición.

15

20

25

Una resina aglutinante de uretano, cuando se usa en combinación con un agregado de fundición tal como arena, típicamente tiene tres partes: un componente polioli polimerizable, un componente isocianato, y un componente catalizador. El compuesto polioli polimerizable, por ejemplo, un polioli, tal como etilenglicol, e isocianato reaccionan para formar un polímero entrecruzado que aumenta la resistencia a la tracción y/o dureza de la mezcla arena/aglutinante. El catalizador provoca que los componentes polimerizables del aglutinante polimericen, lo que permite una rápida conversión de la mezcla de fundición a un estado curado duro y sólido para hacer formas del metal fundido echado en el mismo.

30

Se ha afirmado que las sustancias húmicas que contienen una pluralidad de grupos hidroxilo representan un reactivo alternativo al reactivo de fenol convencional para reacciones con isocianatos en la formación de resinas aglutinantes (véase el documento WO 2009/065018 A1). Las sustancias húmicas incluyen ácido húmico, ácido fúlvico, ácido himatomelánico, ácido úlmico y humina. Como se indica en el documento WO 2009/065018 A1, las sustancias húmicas contienen grupos hidroxilo que reaccionan con un isocianato para formar resinas de poliuretano. El ácido húmico se ha incluido previamente en composiciones de arena de fundición. Véanse las patentes en EE. UU. No. 3.023.113 y 3.832.191. El ácido húmico puede derivar de varias fuentes, incluyendo lignito, leonardita, turba y estiércol. El lignito y la leonardita son fuentes preferidas porque son ricos en ácido húmico y se extraen fácilmente. El lignito es un mineraloide orgánico que es el nivel más bajo de carbón. Conocido como "carbón marrón", el lignito tiene un alto contenido en humedad inherente de hasta el 66% en peso y un alto contenido en ceniza comparado con otras formas de carbón. El lignito se ha usado previamente como un aditivo en composiciones de arena de fundición que comprenden un agente aglutinante adicional tal como arcilla de bentonita. Véanse las patentes en EE. UU. No. 3.445.251 y 4.359.339. Cuando el lignito se oxida mucho, se forma leonardita. La oxidación aumenta el contenido de ácido húmico y grupo carbonilo. Las partículas de leonardita generalmente están aniómicamente cargadas y compuestas principalmente de sales mezcladas de ácido húmico, ácido úlmico y ácido fúlvico. El ácido húmico en leonardita es soluble en soluciones alcalinas y se puede extraer de una fuente de fase sólida usando una base fuerte, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

35

40

45

50

Se describe una composición que contiene una sustancia húmica, para su uso como un componente polioli en resina de uretano para su uso como aglutinante de arena de fundición en el documento WO 2009/065018 A1. Se encontró que esta composición del estado de la técnica tenía un periodo de validez corto, mostrando la composición una separación total (sedimentación) de sólidos húmicos, y/o convirtiéndose en un gel rígido (es decir, sin fluidez) en una corta duración de almacenamiento. La separación de sólido húmico previene la estandarización fácil de la adición de los sólidos húmicos al agregado de fundición durante el curso de la producción de molde y núcleo de fundición normal. Estas variaciones en la composición de la mezcla de fundición pueden afectar al rendimiento del moldeo de la horma de fundición impactando de esta manera el coste y calidad de la pieza moldeada resultante de una forma negativa. Para proporcionar una cantidad consistente y repetible de sólidos húmicos a la mezcla de fundición, los sólidos húmicos en el presente documento se proporcionan en una forma líquida estable. Los kits multicomponentes descritos en el presente documento incluyen una suspensión de lignito-polioli que contiene un lignito, un polioli y un agente de estabilización que preferiblemente incluye un agente dispersante, y un agente espesante. A diferencia de los ejemplos descritos, las suspensiones de lignito-polioli descritas en el presente documento son estables contra la separación de sólidos suspendidos. Además, el componente de lignito-polioli descrito en el presente documento

60

65

muestra viscosidades a baja velocidad de cizalla relativamente altas y reología muy pseudoplástica. Además, se esperaba que la adición de los agentes dispersantes y agentes espesantes alteraran el rendimiento de la mezcla de fundición; sin embargo, se ha encontrado que las composiciones de resina sorprendentemente tienen rendimiento aglutinante mejorado comparado con los aglutinantes del estado de la técnica.

Compendio

La presente invención se refiere a una suspensión de lignito-poliol que comprende; un lignito, un polioliol y un agente de estabilización que comprende un agente dispersante y un agente espesante; en donde la suspensión de lignito-poliol es pseudoplástica. La presente invención también se refiere a un proceso para hacer la suspensión de lignito-poliol, en donde el lignito, el polioliol, el agente dispersante y el agente espesante se mezclan a una temperatura en un intervalo desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 150°C.

También se describe un kit para aglutinar un agregado que comprende: la suspensión de lignito-poliol de la reivindicación 1, y un isocianato polimerizable; y preferiblemente un catalizador de polimerización de poliuretano; preferiblemente en donde el catalizador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pentametildipropilentriamina, éter bis(dimetilaminoetilico), pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, tris(3-dimetilamino)propilamina, y una mezcla de los mismos.

En el presente documento se describe, en la forma de realización preferida, un aglutinante de resina de poliuretano que contiene lignito que se puede usar, entre otras aplicaciones, como un aglutinante de agregado de fundición, por ejemplo, arena, para producir moldes y núcleos para piezas moldeadas de metal. El kit descrito en el presente documento se puede usar para hacer moldes y núcleos de fundición usando los componentes separados de (a) un lignito, un polioliol polimerizable, y un agente de estabilización; (b) un isocianato polimerizable; y (c) un catalizador. Los componentes (a), (b) y (c) preferiblemente, se almacenan por separado. En otra forma de realización preferida, los componentes se mezclan con un agregado de fundición para formar una mezcla de fundición que se puede comprimir o moldear en una horma de fundición.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un gráfico que compara las viscosidades Brookfield de las composiciones de suspensión de lignito-poliol descritas en el presente documento frente a composiciones de suspensión de lignito del estado de la técnica a diferentes velocidades de cizalla (las composiciones se mezclaron usando una alta velocidad de cizalla de 6.000 rpm).

La figura 2 es un gráfico que compara las viscosidades Brookfield de las composiciones de suspensión de lignito-poliol descritas en el presente documento frente a composiciones del estado de la técnica a diferentes velocidades de cizalla (las composiciones se mezclaron usando una alta velocidad de cizalla de 10.000 rpm).

La figura 3 es un gráfico que compara las viscosidades Brookfield de las composiciones de suspensión de lignito-poliol descritas en el presente documento frente a composiciones del estado de la técnica con un aditivo de solución alcalina a diferentes velocidades de cizalla.

Descripción detallada

Las hormas de fundición se pueden formar a partir de mezcla de fundición, por ejemplo, de suspensiones estables de lignito-poliol por la reacción *in situ* de un polioliol con un isocianato polimerizable, mezclado con un agregado de fundición. En una forma de realización preferida, se proporcionan una suspensión de sólido-poliol estable, un isocianato polimerizable y un catalizador de polimerización de poliuretano, como un kit multicomponente para mezclar con un agregado de fundición, para formar una mezcla de fundición. La formación de una mezcla de fundición típicamente implica la adición paso a paso de los componentes del kit al agregado de fundición, por ejemplo, arena, con mezclado, para formar una mezcla de fundición que se endurece a lo largo del curso de un tiempo predeterminado, típicamente minutos. La mezcla de los componentes del kit puede ser paso a paso en el agregado de fundición o algunos de los componentes del kit, por ejemplo, el componente polioliol y/o el componente catalizador, se pueden mezclar antes de mezclar con el agregado de fundición. Los componentes del kit forman una resina de sólido-poliuretano que se une al agregado de fundición y permite la formación de una horma de fundición útil en molde de metal. Otro aspecto del kit multicomponente descrito en el presente documento es proporcionar mezclas de fundición que utilizan los componentes de la resina.

Los kits multicomponente cumplen excepcionalmente bien como aglutinantes en fundición en arena. Las piezas moldeadas de metal acabadas se produjeron de moldes formados en una forma deseada con los kits multicomponentes mezclados con el agregado de fundición, como se describe en más detalle posteriormente. Comparados con los aglutinantes de resina de fenol-formaldehído y fenol-isocianato convencionales, las hormas de fundición descritas en el presente documento, hechas a partir de los kits multicomponente descritos en el presente documento, poseen tres beneficios significativos: 1) vaciado de arena superior y mejor combustión del núcleo; 2)

humo no tóxico durante el vertido, enfriado y vaciado; y 3) olor muy bajo al mezclar. Además, las hormas de fundición descritas en el presente documento muestran choque térmico limitado y posteriormente tienen una resistencia al calor muy alta lo que las hace moldes superiores para moldeado de metal. La calidad del vaciado es una consideración importante porque el residuo de agregado y aglutinante en la pieza moldeada terminada puede alterar la calidad y/o rendimiento de la pieza moldeada terminada.

Los kits multicomponentes descritos en el presente documento comprenden un sólido orgánico que tiene un componente insoluble que es completamente combustible. En este caso, insoluble significa que el experto en la materia usando solventes típicos de la técnica no puede disolver del todo el sólido orgánico y completamente combustible significa que pirólisis a alta temperatura del sólido orgánico deja de poco o ningún residuo inorgánico. Preferiblemente, el sólido orgánico es materia orgánica húmica, en donde materia orgánica húmica es un término para todo para biopolímeros que se producen en tierra, sedimento, y agua. Típicamente, la materia orgánica húmica es una sustancia húmica, por ejemplo, un mineral que contienen ácido húmico o que contiene sal de ácido húmico. Más preferiblemente, la materia orgánica húmica es un lignito, incluso más preferiblemente leonardita, previamente descrita en las patentes en EE. UU. del cesionario No. 5.695.554 y 5.688.313, e incorporadas en el presente documento mediante referencia.

Otro aspecto importante del kit multicomponente es la estabilidad del kit a la largo del tiempo. La separación de los sólidos de lignito (partículas) de la suspensión de lignito-poliol después de la preparación sería perjudicial para el transporte, almacenamiento y utilidad de la suspensión. En el presente documento, las suspensiones de lignito-poliol descritas son estables a lo largo de un tiempo suficiente para permitir la producción distante de la suspensión, y posterior transporte, almacenamiento y uso sin reagitación de la suspensión.

La suspensión de lignito-poliol es una mezcla de un lignito, un polioliol polimerizable, y un agente de estabilización. Preferiblemente la suspensión de lignito-poliol tiene buena estabilidad contra la separación; viscosidad a baja velocidad de cizalla de al menos 5.000 cps (medida usando un viscosímetro Brookfield a velocidad del husillo de 0,5 rpm) y reología pseudoplástica, por ejemplo, donde la viscosidad de la suspensión disminuye en al menos el 50% cuando la velocidad del husillo/velocidad de cizalla aumenta desde aproximadamente 5 rpm hasta aproximadamente 100 rpm; y buen rendimiento en polimerización de uretano, lo que produce buenas propiedades aglutinantes. Como se usa en el presente documento, la mezcla de lignito-poliol se denomina suspensión, esto se usa en un sentido amplio; la suspensión puede ser una mezcla homogénea, una mezcla heterogénea, una emulsión, y similares.

La suspensión de lignito-poliol muestra reología pseudoplástica. Como se usa en el presente documento, pseudoplástico significa que la viscosidad de la suspensión lignito-poliol disminuye cuando la suspensión se somete a fuerza de cizalla creciente. El efecto de la dilución por cizalla se puede observar midiendo la viscosidad de la suspensión a varias velocidades de cizalla. La viscosidad específica de las suspensiones de lignito-poliol individuales depende de numerosos factores, incluyendo la concentración de los componentes en la suspensión, el tamaño medio de las partículas de lignito, y la estructura química del polioliol. Preferiblemente, la viscosidad de la suspensión de lignito-poliol disminuye en al menos el 50% cuando la velocidad de cizalla aumenta desde aproximadamente 5 rpm hasta aproximadamente 100 rpm, medida con un viscosímetro Brookfield.

El componente de lignito es una sustancia húmica, por ejemplo, un mineral que contiene ácido húmico o que contiene ácido/sal húmico. La sustancia húmica es preferiblemente un lignito, preferiblemente leonardita, como se ha discutido previamente en las patentes en EE. UU. de este cesionario No. 5.695.554 y 5.688.313, e incorporadas al presente documento mediante referencia. Preferiblemente, la sustancia húmica es un componente de lignito sólido, que no contiene más de aproximadamente el 35% de agua, más preferiblemente desde aproximadamente el 0% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso de agua, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 0% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, basado en el peso seco del lignito. Más preferiblemente, el componente de lignito es leonardita y se incorpora en la mezcla de fundición a una concentración desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 70% en peso de la resina en la mezcla de fundición final, más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 50% en peso, e incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 30% en peso. Las concentraciones se basan en el peso seco total de lignito y el peso total de polioliol polimerizable activo e isocianato añadidos. El tamaño medio de partículas de la leonardita es preferiblemente desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 500 μm , más preferiblemente desde aproximadamente 500 nm hasta aproximadamente 400 μm , incluso más preferiblemente desde aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 300 μm , y aún más preferiblemente desde aproximadamente 50 μm hasta aproximadamente 200 μm .

Los polioliol polimerizables adecuados incluyen, pero no están limitados a glicoles y glicerol. Los glicoles incluyen aquellos glicoles lineales que tiene una fórmula molecular de $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, donde x es un valor entre 1 y aproximadamente 25; y los polioliol ramificados que tienen una fórmula molecular de $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{O})_x\text{H}$, donde x es un valor entre 1 y aproximadamente 25 y R es un grupo alquilo lineal, ramificado, cíclico, y/o aromático que opcionalmente incluye una o más funcionalidades que contienen pnicturo, cacogenuro y/o haluro. Una clase preferida de los polioliol ramificados son los glicerol donde R contiene una funcionalidad alcohol. Los polioliol adecuados incluyen además glicoles mezclados y glicerol mezclados. Un ejemplo ilustrativo de un glicol mezclado es un hidroxietilenglicol-p-xileno ($\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Preferiblemente, el polioliol polimerizable es un glicol

lineal que tiene una fórmula molecular en donde x es un valor entre 1 y aproximadamente 10, más preferiblemente en donde x es entre 1 y aproximadamente 5, e incluso más preferiblemente 3, en donde el glicol es trietilenglicol.

5 El agente de estabilización debe prevenir o retrasar la separación de los sólidos orgánicos del poliol. Preferiblemente, el agente de estabilización es un polímero compatible con uretano. Más preferiblemente, el agente de estabilización es un agente espesante, incluso más preferiblemente el agente de estabilización tiene dos componentes, un agente dispersante y un agente espesante.

10 Los agentes dispersantes adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicol/poli(oxietileno) (PEG), polipropilenglicol, poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMA), poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(acrilamida), poli(etilenimina), poli(haluro de dialildimetilamonio) y poli(vinil metil éter). Preferiblemente, el agente dispersante es un homo- o copolímero monoesterificado de polietilenglicol (PEG). Preferiblemente, el peso molecular medio en peso del agente dispersante basado en PEG está en el intervalo desde
15 hasta aproximadamente 30.000 dalton, y lo más preferiblemente de aproximadamente 4.000 hasta aproximadamente 10.000 dalton.

20 Los polímeros comerciales de PEG generalmente están marcados como PEG-n o PEG M, donde (n) se refiere al número medio de grupos de oxígeno de éter o las unidades de repetición de óxido de etileno (OE), y la letra (M) se refiere a un peso molecular medio del polímero. Por ejemplo, un PEG con n = 150 tendría un peso molecular medio de aproximadamente 6.000 dalton y estaría marcado como PEG-150 o PEG 6000. Por consistencia, en el presente documento, se hace referencia a los polímeros de PEG mediante el número medio de unidades de repetición de OE por cadena de polímero y el experto en la materia puede convertir una denotación en otra.

25 En el presente documento, los PEG preferidos son esos PEG en el intervalo de PEG-25 a PEG-1400, más preferiblemente en el intervalo de PEG-45 a PEG-700, incluso más preferiblemente en el intervalo de PEG-90 a PEG-225, y aún más preferiblemente PEG-100, PEG-125 y PEG-150. En el presente documento, los agentes dispersante preferidos están monoesterificados donde la funcionalidad éster tiene un grupo, lineal, ramificado, cíclico y/o aromático. Preferiblemente, la funcionalidad éster es un grupo alquilo lineal o ramificado con una longitud de la
30 cadena alquilo igual a o mayor de aproximadamente 8 (C₈). Más preferiblemente, la longitud de la cadena alquilo es aproximadamente C₈-C₁₈, aún más preferiblemente la cadena alquilo es estearato. Tres ejemplos no limitantes de agentes dispersantes que corresponden a las preferencias enumeradas anteriormente son monoestearato de PEG-100, monoestearato de PEG-125, y monoestearato de PEG-150.

35 Los agentes dispersantes copoliméricos incluyen esos polímeros formados por dos o más monómeros diferentes. Los monómeros preferibles incluyen óxido de propileno, acetato de vinilo, vinilamina, cloruro de vinilo, acrilamida, acrilonitrilo, etileno, propileno, óxido de etileno, metacrilato de laurilo, metacrilato de metilo, hidroxistearato, dimetilsiloxano, haluro de dialildimetilamonio, etilenimina, ácido acrílico y ácido metacrílico. Preferiblemente, uno de
40 los monómeros es óxido de etileno. Más preferiblemente, la fracción molar del comonómero respecto a óxido de etileno en el agente dispersante es preferiblemente $\leq 0,4$, más preferiblemente $\leq 0,3$, e incluso más preferiblemente $\leq 0,2$.

Aún otra clase de polímero aplicable como agente dispersante incluye polímeros y copolímeros de polivinilpirrolidona (PVP). Notablemente, los agentes dispersantes de PVP tienen, preferiblemente, un peso molecular medio en peso
45 mayor que los agentes dispersantes de PEG. Preferiblemente, el peso molecular medio en peso del agente dispersante de PVP está en el intervalo desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 1.000.000 dalton, más preferiblemente desde aproximadamente 4.000 hasta aproximadamente 500.000 dalton, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 100.000 dalton. Por ejemplo, un agente dispersante de homopolímero de PVP preferido tiene un peso molecular medio en peso de 60.000 dalton, por
50 ejemplo (PVP K-30; CAS No. 9003-39-8). Similar a los agentes dispersantes de PEG divulgados anteriormente, los agentes dispersantes de PVP pueden ser copolímeros, incluyendo copolímeros en bloque y de injerto, de pirrolidona y acetato de vinilo, vinilamina, metacrilato de laurilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, hidroxistearato, dimetilsiloxano, haluro de dialildimetilamonio y/o etilenimina.

55 Preferiblemente, el agente dispersante se incorpora en la suspensión de lignito-poliol en una concentración desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 30% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 20% en peso, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 15% en peso basado en el peso del lignito en la suspensión.

60 Los agentes espesantes adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicol/poli(oxietileno) (PEG), poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMA), poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(acrilamida), poli(etilenimina), poli(haluro de dialildimetilamonio), poli(vinil metil éter), gelatinas y polisacáridos. Preferiblemente, el peso molecular medio en peso de un agente espesante basado en PEG está en el
65 intervalo desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 6.000 dalton, más preferiblemente desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 30.000 dalton, y lo más preferiblemente de aproximadamente 4.000 hasta aproximadamente 10.000 dalton. El peso molecular medio en peso de agentes espesantes no basados

en PEG puede ser de hasta 5.000.000 dalton. Preferiblemente el agente espesante es un homo o copolímero de polietilenglicol (PEG) no esterificado o diesterificado. En el presente documento, los PEG preferidos son esos PEG en el intervalo de PEG-25 a PEG-1400, más preferiblemente en el intervalo de PEG-45 a PEG-700, incluso más preferiblemente en el intervalo de PEG-90 a PEG-225, y aún más preferiblemente PEG-100, PEG-125 y PEG-150.

En el presente documento, los agentes espesantes preferidos están no esterificados o éster diesterificado, donde la funcionalidad éster tiene un grupo lineal, ramificado, cíclico y/o aromático. Preferiblemente, la funcionalidad éster es un grupo alquilo lineal o ramificado con una longitud de la cadena alquilo igual a o mayor de aproximadamente 8 (C₈). Más preferiblemente, la longitud de la cadena alquilo es aproximadamente C₈-C₁₈, aún más preferiblemente la cadena alquilo es estearato. Seis ejemplos no limitantes de agentes espesantes que corresponden a las preferencias enumeradas anteriormente son PEG-100, PEG-125, PEG-150, diestearato de PEG-100, diestearato de PEG-125, y diestearato de PEG-150. Otros agentes espesantes preferibles incluyen ésteres de glicerilo, que tienen un peso molecular medio en peso en el intervalo desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 15.000 dalton, más preferiblemente desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 10.000 dalton, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 4.000 hasta aproximadamente 7.000 dalton.

Preferiblemente, el agente espesante se incorpora en la suspensión de lignito-poliol en una concentración desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 7,5% en peso, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de la suspensión.

El componente isocianato es preferiblemente un poliisocianato, por ejemplo un diisocianato, un triisocianato, y así sucesivamente. El componente isocianato puede ser un isocianato de molécula pequeña, un isocianato polimérico o una mezcla de una pluralidad de isocianatos. Los isocianatos adecuados incluyen diisocianato de p-fenileno (CAS No. 104-49-4), diisocianato de tolueno (CAS No. 1321-38-6), 4,4'-metilbis(fenilisocianato) (CAS No. 101-68-8), isocianato de polimetilfenileno (CAS No. 9016-87-9), diisocianato de 1,5-naftaleno (CAS No. 3173-72-6), diisocianato de bitolileno (CAS No. 91-97-4), diisocianato de m-xileno (CAS No. 3634-83-1), diisocianato de m-tetrametilxileno (CAS No. 58067-42-8), diisocianato de hexametileno (CAS No. 4098-71-9), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametilhexano (CAS No. 83748-30-5), 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano (CAS No. 156-96-5), trans-ciclohexano-1,4-diisocianato (CAS No. 2556-36-7), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (CAS No. 38661-72-2), isocianato de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexilo (CAS No. 4098-71-9), diisocianato dicitclohexilmetano (CAS No. 5124-30-1) y los 4,4'-metil bis(fenilisocianatos) poliméricos disponibles bajo la línea de productos MONDUR de BAYER MATERIAL SCIENCE. Preferiblemente, el componente isocianato es el producto "Mondur MR" disponible de BAYER MATERIAL SCIENCE.

Los componentes catalizadores para hacer materiales de poliuretano rígidos incluyen catalizadores de estaño y amina terciaria. Preferiblemente, el componente catalizador favorece la reacción de gelificación (formación de uretano) sobre la reacción de soplado (formación de urea), como se entiende en la técnica. Una lista no limitante de catalizadores aplicables incluye 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pentametildipropilentríamina, éter bis(dimetilaminoetilico), pentametildietilentríamina, dimetilciclohexilamina, tris(3-dimetilamino)propilamina, 4-fenol propil piridina, y otras aminas terciarias líquidas. Preferiblemente, el componente catalizador es tris(3-dimetilamino)propilamina y/o 4-fenol propil piridina.

Un proceso preferido para preparar la suspensión de lignito-poliol descrita en el presente documento comprende: 1) calentar una mezcla de un polioliol y un agente dispersante a 70°C en un recipiente adecuado; 2) mezclar el polioliol con lignito en un mezclador de alta cizalla a 70°C; 3) añadir un agente espesante fundido; y 4) enfriar el lote con agitación a temperatura ambiente. Los componentes de la suspensión de lignito-polioliol están preferiblemente incluidos en los siguientes porcentajes en peso respecto al peso total de la suspensión: (A) de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 85% de lignito, preferiblemente de aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 70% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 55% en peso, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 40% en peso; (B) desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 90% en peso de polioliol, preferiblemente desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 80% en peso de polioliol, más preferiblemente desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 70% en peso de polioliol, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 30 hasta aproximadamente el 60% en peso de polioliol; (C) desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 30% en peso de agente dispersante, preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15% en peso; y (D) desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 15% en peso de agente espesante, preferiblemente desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 12% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 10% en peso, e incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 7% en peso. Alternativamente y cuando el agente de estabilización es solo un agente espesante, el agente espesante se incluye desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 35% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 30% en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 25% en peso.

En una forma de realización preferida, el agente dispersante es estearato de PEG-100 a una concentración desde aproximadamente el 0,1 hasta el 25% en peso basado en el peso total del lignito, base seca, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 5% en peso. El poliol, preferiblemente trietilenglicol, se incorpora a una concentración de aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 90% en peso, basado en el peso final total de la suspensión de lignito-poliol, más preferiblemente desde aproximadamente el 40 hasta aproximadamente el 70% en peso. El agente espesante es preferiblemente un compuesto céreo, por ejemplo diestearato de PEG-150 o PEG-150, a una concentración desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10% en peso, basado en el peso total del poliol, más preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 10% en peso, incluso más preferiblemente el porcentaje en peso del agente espesante es mayor de aproximadamente el 3% en peso, aún más preferiblemente mayor de aproximadamente el 3,75% en peso e incluso todavía más preferiblemente mayor de aproximadamente el 4,25% en peso. En otra forma de realización preferida, la suspensión de lignito-poliol comprende además un álcali que, teóricamente, puede aumentar la solubilidad del ácido húmico en el poliol. Se añade hidróxido de sodio o una solución alcalina comparable al medio de dispersión (soporte de lignito) a una concentración de base activa desde aproximadamente el 0,5 hasta el 30% en peso del lignito, más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15% en peso. En aún otra forma de realización preferida, el poliol se mezcla con un solvente orgánico polar antes de calentar y mezclar con el agente dispersante. Preferiblemente, la proporción molar del solvente respecto al glicol es desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 9, más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 3, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1,5. Preferiblemente, el solvente orgánico polar no afecta a la polimerización del poliuretano. Los ejemplos de solventes orgánicos polares que no afectan a la reacción de polimerización del poliuretano los conocen bien los expertos en la materia, algunos ejemplos de clases de solventes orgánicos polares incluyen alcoholes secundarios y terciarios, cetonas, amidas, aminas, nitrilos, acetatos, éteres, y aldehídos. En un ejemplo no limitante con trietilenglicol, el solvente orgánico polar es carbonato de propileno y la proporción molar fue 1.

El tipo de agregado y la cantidad de aglutinante usado para preparar mezclas de fundición puede variar ampliamente y es bien conocido para los expertos en la materia. Un agregado preferido es arena de sílice. Otros materiales agregados adecuados incluyen olivino, zircón, cromita, carbono, coque fluido, materiales relacionados, y mezclas de agregados.

Los kits multicomponentes se usan preferiblemente como aglutinantes en combinación con agregado de fundición a concentraciones desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 2,5% en peso, basado en el peso seco del agregado.

En una forma de realización para preparar una horma de fundición, los componentes de los kits multicomponentes se mezclan individualmente con el agregado de fundición. La mezcla de fundición resultante se mezcla después hasta que es casi homogénea, y después se da forma en una horma de fundición. En otra forma de realización los componentes de la suspensión de lignito-poliol y del isocianato se premezclan, después se mezclan con el agregado de fundición. En aún otra forma de realización, la suspensión de lignito-poliol se premezcla con el componente catalizador, después se mezcla con el agregado de fundición. En aún otra forma de realización, el isocianato se premezcla con el componente catalizador y después se mezcla con el agregado de fundición.

La mezcla de fundición después se da forma en una horma de fundición. Generalmente en la técnica, el molde y el núcleo están hechos de diferentes mezclas de fundición. La mezcla del molde comúnmente comprende un aglutinante de arcilla y la mezcla del núcleo comúnmente comprende un aglutinante polimérico. Después del moldeo, la mayoría de la horma de fundición gastada se elimina de la horma de moldeo por vaciado. Durante el vaciado la mayoría del molde se libera de la pieza moldeada y parte del núcleo se elimina. Con frecuencia los aglutinantes del núcleo no se destruyen durante el moldeo y se deben romper físicamente de las áreas internas del núcleo. Después del proceso de vaciado y eliminación del núcleo, la pieza moldeada se limpia, en donde el agregado residual se elimina principalmente por chorro de granalla. Aquí, la lámina metálica y el agregado se eliminan de la superficie de la pieza moldeada y el metal con frecuencia está adherido al agregado. Este proceso multietapas para aislar un horma de moldeo lleva mucho tiempo, es costoso, así como intenso en energía y material. Los materiales y métodos descritos en el presente documento reducen el tiempo y la energía necesarios para el aislamiento de una horma de moldeo mejorando el vaciado, el proceso de eliminación del núcleo, y el número de mezclas de fundición necesarias para hacer una horma. Preferiblemente, el molde y el núcleo se producen con la mezcla de fundición descrita en el presente documento y después del moldeo se separan limpiamente de la pieza moldeada durante el vaciado.

En una forma de realización preferida el núcleo se fabrica de la mezcla de fundición descrita en el presente documento. Preferiblemente, los aglutinantes en la horma del núcleo se destruyen por completo por el calor del metal líquido y después de la solidificación del metal fluyen libremente del área del núcleo durante el vaciado. Más preferiblemente, se elimina de aproximadamente el 30 hasta aproximadamente el 60% más de agregado durante el vaciado cuando se usa la mezcla de fundición descrita en el presente documento para formar la horma de fundición. Incluso más preferiblemente y posiblemente debido a la combustión mejorada del aglutinante, los costes de reclamación para el agregado disminuyen en aproximadamente del 20 hasta aproximadamente el 50%.

La pieza moldeada de metal (un artículo de manufactura) preferiblemente se forma echando metal líquido en la horma de fundición. El metal que hace la pieza moldeada y/o el líquido puede ser cualquier metal capaz de ser moldeado en una forma de agregado. Los ejemplos de metales incluyen hierro, aceros, aceros de carbono, aceros inoxidables, aceros de cromo, aleaciones, aluminio, titanio, zinc, cobre, plata, oro, platino, paladio, níquel, cobalto, manganeso, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el metal líquido se echa a una temperatura lo suficientemente alta para facilitar la combustión de la resina del núcleo.

Las composiciones y procesos descritos en el presente documento se han descrito e ilustrado principalmente en términos de su uso en la técnica de la fundición, pero los expertos en la materia reconocerán que las resinas aglutinantes y composiciones que contienen resinas aglutinantes descritas en el presente documento también se pueden utilizar en otros campos, incluyendo adhesivos, recubrimientos y compuestos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la preparación de varias composiciones aglutinantes de fundición dentro del ámbito de la presente invención. Los expertos en la materia reconocerán que se pueden preparar composiciones similares que contienen cantidades y especies de materiales diferentes de las representadas en los ejemplos. El tamaño de partícula de lignito era tal que el 100% en peso de las partículas de lignito pasaron a través de una pantalla de malla 200, excepto donde se advierte.

EJEMPLO 1

Se cargó un homogenizador de rotor estator de alta cizalla (Homogenizador Silverson) con una mezcla a 70°C de 194,63 g de trietilenglicol (TEG) y 1,8 g de estearato de polietilenglicol-100 (estearato de PEG-100). Mientras se mezclaba la solución a 70°C, se añadieron 95,46 g de lignito en polvo, con un contenido en humedad del 5,72% en peso durante el curso de aproximadamente 5 min. La suspensión resultante se mezcló continuamente durante aproximadamente 20 minutos a 6.000 rpm después se añadieron a la suspensión 8,11 g de polietilenglicol-150 (PEG-150), precalentado a 70°C, y después la suspensión se mezcló durante 10 minutos adicionales a 6.000 rpm. El lote se enfrió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba con un mezclador de tipo Caframo equipado con un agitador de palas que operaba a 1.500 rpm.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se hizo una composición comparativa usando el procedimiento del ejemplo 1 excluyendo el estearato de PEG-100 y el PEG-150.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 194,11 g de TEG y 1,8 g de estearato de PEG-100 se calentó a 70°C, después se mezcló usando un homogenizador de rotor estator de alta cizalla (Homogenizador Silverson). A continuación se añadieron 96 g de lignito en polvo, con un contenido en humedad del 6,25% en peso durante el curso de aproximadamente 5 minutos mientras se mezclaba a 70°C. La muestra resultante se mezcló continuamente durante aproximadamente 20 minutos a 10.000 rpm, después se añadieron a la muestra 8,09 g de PEG-150, precalentado a 70°C. La muestra se mezcló después durante 10 minutos adicionales a 10.000 rpm. El lote se enfrió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba con un mezclador de tipo Caframo equipado con un agitador de palas que operaba a 1.500 rpm.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se hizo una composición comparativa usando el procedimiento del ejemplo 2 excluyendo el estearato de PEG-100 y el PEG-150.

EJEMPLO 3

En el ejemplo 3, el tamaño de partícula del lignito era tal que el 65% en peso de las partículas de lignito pasaban a través de una pantalla de malla 200. Una mezcla de 195,51 g de TEG y 1,8 g de estearato de PEG-100 se calentó a 70°C, después se mezcló usando un homogenizador de rotor estator de alta cizalla (Homogenizador Silverson). A continuación se añadieron 94,54 g de lignito en polvo, con un contenido en humedad del 4,8% en peso durante el curso de aproximadamente 5 minutos mientras se mezclaba a 70°C. La muestra resultante se mezcló continuamente durante aproximadamente 20 minutos a 10.000 rpm, después se añadieron a la muestra 8,15 g de PEG-150, precalentado a 70°C. La muestra se mezcló después durante 10 minutos adicionales a 10.000 rpm. El lote se enfrió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba con un mezclador de tipo Caframo equipado con un agitador de palas que operaba a 1.500 rpm.

EJEMPLO 4

Una mezcla de 190,66 g de TEG, 1,8 g de estearato de PEG-100, y 3,6 g de una solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p) se calentó a 70°C, después se mezcló usando un homogenizador de rotor estator de alta cizalla (Homogenizador Silverson). A continuación se añadieron 96 g de lignito en polvo, con un contenido en humedad del 6,25% en peso durante el curso de aproximadamente 5 minutos mientras se mezclaba a 70°C. La muestra resultante se mezcló continuamente durante aproximadamente 20 minutos a 6.000 rpm, después se añadieron a la muestra 7,95 g de polietilenglicol 6.000 (PEG-150), precalentado a 70°C. La muestra se mezcló después durante 10 minutos adicionales a 6.000 rpm. El lote se enfrió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba con un mezclador de tipo Caframo equipado con un agitador de palas que operaba a 1.500 rpm.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se hizo una composición comparativa usando el procedimiento del ejemplo 4 excluyendo el estearato de PEG-100 y el PEG-150.

15 EJEMPLO 5

Una mezcla de 192,64 g de TEG, 1,8 g de estearato de PEG-100, y 3,6 g de una solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p) se calentó a 70°C, después se mezcló usando un homogenizador de rotor estator de alta cizalla (Homogenizador Silverson). A continuación se añadieron 96 g de lignito en polvo, con un contenido en humedad del 6,25% en peso durante el curso de aproximadamente 5 minutos mientras se mezclaba a 70°C. La muestra resultante se mezcló continuamente durante aproximadamente 20 minutos a 10.000 rpm, después se añadieron a la muestra 5,96 g de PEG-150, precalentado a 70°C. La muestra se mezcló después durante 10 minutos adicionales a 10.000 rpm. El lote se enfrió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba con un mezclador de tipo Caframo equipado con un agitador de palas que operaba a 1.500 rpm.

25 EJEMPLO 6

Una mezcla de 131,83 g de TEG, 87,88 g de carbonato de propileno (PC), y 17,95 g de estearato de PEG-150 fundido se cortó con agitación fuerte usando un mezclador de tipo caframo con un agitador de pala de dispersión a 650 rpm. A continuación se añadieron 187,44 g de lignito (4,8% en peso de agua) a la mezcla cortada para formar una suspensión. La suspensión se mezcló durante aproximadamente 10 minutos a 650 rpm, después se transfirió a un homogenizador y se mezcló durante 30 minutos a 6.000 rpm. La suspensión resultante se enfrió a aproximadamente 20°C. A continuación 417,5 g de la suspensión se mezclaron con 39,66 g de una mezcla de agente espesante. La mezcla de agente espesante se hizo calentando 232,5 g de TEG y 232,5 de PC hasta aproximadamente 55°C, añadiendo 135 g de diestearato de PEG-150 con agitación fuerte y después enfriando con agitación a aproximadamente 20°C.

35 EJEMPLO 7

Una mezcla de 0,98 g de polivinilpirrolidona (PVP; PVP K-30 disponible de INTERNATIONAL SPECIALTY PRODUCTS) y 108,56 g de TEG se mezcló con agitación fuerte a 650 rpm. A continuación se añadieron lentamente 97,5 g de lignito (5,2% en peso de agua) a la mezcla y la velocidad de mezclado se aumentó después a 1.500 rpm durante 10 minutos para formar una suspensión. La suspensión se homogenizó después a 6.000 rpm durante 15 minutos a aproximadamente 60°C. La suspensión resultante se enfrió a aproximadamente 20°C. A continuación 183,39 g de la suspensión se mezclaron con 20,06 g de una mezcla de agente espesante. La mezcla de agente espesante se hizo calentando 290,63 g de TEG y 96,88 g de PC hasta aproximadamente 55°C, añadiendo 112,5 g de diestearato de PEG-150 con agitación fuerte y después enfriando con agitación a aproximadamente 22°C.

50 EJEMPLO 8

Una mezcla de 1,5 g de PVP K-30, 150,8 g de TEG y 37,7 g de carbonato de propileno se mezcló con agitación fuerte a 650 rpm. A continuación se añadieron lentamente 150 g de lignito (4,8% en peso de agua) a la mezcla y la muestra se mezcló a 650 rpm durante 10 minutos. La muestra se homogenizó después a 6.000 rpm durante 30 minutos y se enfrió a aproximadamente 20°C. A continuación 333,5 g de la muestra se mezclaron con 38,1 g de una mezcla de agente espesante. La mezcla de agente espesante se hizo calentando 310 g de TEG y 77,5 de PC hasta aproximadamente 55°C, añadiendo 112,5 g de PEG 6000 con agitación fuerte y después enfriando con agitación a aproximadamente 22°C.

60 Viscosidad

La viscosidad de las suspensiones de lignito-poliol, las muestras, se ensayó mezclando primero individual y uniformemente las muestras de lignito-poliol. Cada muestra se puso en un vaso de precipitados de 400 ml, y se mezcló a aproximadamente 1.000-1.500 rpm en un mezclador de varilla Coframo con una pala de mezcla de alta dispersión de diseño 'D' con un diámetro de 1 5/8" durante un minuto (60 segundos). La mezcla se transfirió después rápidamente, en 2 minutos, a un viscosímetro Brookfield DV-1+, y de un conjunto de husillos Brookfield RV el husillo apropiado se sumergió en la muestra. Se dejó reposar el husillo durante 30 segundos mientras estaba en la muestra

y después se encendió el viscosímetro y las lecturas de viscosidad se leyeron después de un minuto a cada una de las siguientes RPM: 0,5; 1; 2; 2,5; 5; 10; 20; 50; y 100.

Las viscosidades Brookfield de las suspensiones producidas por los métodos enumerados en el ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1 (las suspensiones se denominan de aquí en adelante por los números de su ejemplo de preparación) se midieron y los resultados se muestran en la figura 1. El ejemplo 1 mostró un valor relativamente alto para la viscosidad a baja cizalla a 5 rpm y reología muy pseudoplástica incluso aunque la suspensión contenía una cantidad considerable de PEG-150, un material céreo. La viscosidad del ejemplo 1 cayó en un factor de aproximadamente 6,8 tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm. Debido a la reología muy pseudoplástica, la suspensión se pudo bombear fácilmente usando una bomba peristáltica de laboratorio operada a una velocidad relativamente baja sin separación de sólidos. El ejemplo comparativo 1 mostró un valor relativamente bajo para la viscosidad a baja velocidad de cizalla a 5 rpm y un nivel relativamente bajo de reología pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 1,2 tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm.

Las viscosidades Brookfield de las suspensiones producidas por los métodos enumerados en el ejemplo 2 y ejemplo comparativo 2 (las suspensiones se denominan de aquí en adelante por los números de su ejemplo de preparación) se midieron y los resultados se muestran en la figura 2. El ejemplo 2 mostró un valor relativamente alto para la viscosidad a baja cizalla a 5 rpm y reología muy pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 5,9 tras aumentar la velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm. La suspensión se pudo bombear fácilmente y no mostró separación de sólidos sedimentados en un ensayo de estabilidad. El ejemplo comparativo 2 mostró un valor relativamente bajo para la viscosidad a baja velocidad de cizalla a 5 rpm y un nivel relativamente bajo de reología pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 1,1 tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm.

Sin estar unido a ninguna teoría particular, la viscosidad del ejemplo 1, ejemplo 2, sugiere que una velocidad de homogenización mayor, es decir, fuerzas de cizalla más fuertes, produce una mayor viscosidad Brookfield mientras que se mantiene un nivel considerablemente alto de reología de pseudoplástico. En contraste, los ejemplos comparativos mostraron una disminución significativa en las viscosidades Brookfield cuando se mezclaron a velocidad de husillo/velocidad de cizalla aumentada.

Las viscosidades Brookfield de una suspensión producida por el método enumerado en el ejemplo 3 (la suspensión se denomina de aquí en adelante por su número de ejemplo de preparación) eran mayores que los valores para los ejemplos con partículas de lignito de menor tamaño. El ejemplo 3 mostró un valor relativamente alto para la viscosidad de baja cizalla a 5 rpm y reología muy pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 6,4 tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm. La suspensión se pudo bombear fácilmente y no mostró ninguna separación de sólidos sedimentados en ensayo de estabilidad.

Las viscosidades Brookfield de las suspensiones producidas por los métodos enumerados en el ejemplo 4 y ejemplo comparativo 4 (las suspensiones se denominan de aquí en adelante por los números de su ejemplo de preparación) se muestran en la figura 3. Las viscosidades Brookfield del ejemplo 4 mostraron una viscosidad relativamente alta a baja cizalla a 5 rpm y reología muy pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 5,8 tras aumentar la velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm. El ejemplo 4 se pudo bombear fácilmente y no mostró separación de sólidos sedimentados en ensayo de estabilidad. Las viscosidades Brookfield del ejemplo comparativo 4 mostraron un valor relativamente bajo para la viscosidad a baja cizalla a 5 rpm y un nivel relativamente bajo de reología pseudoplástica. La viscosidad cayó a una cantidad despreciable tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 10 rpm.

Las viscosidades Brookfield de una suspensión producida por el método enumerado en el ejemplo 5 (la suspensión se denomina de aquí en adelante por su número de ejemplo de preparación) se muestran en la figura 3 y muestran una viscosidad a baja cizalla (a 5 rpm) relativamente alta y reología muy pseudoplástica. La viscosidad cayó en un factor de aproximadamente 5,8 tras aumentar la velocidad del husillo/velocidad de cizalla de 5 rpm a 100 rpm. La suspensión se pudo bombear fácilmente y no mostró ninguna separación de sólidos sedimentados cuando se centrifugó a 1.000 rpm durante 30 minutos.

Sedimentación estática

La estabilidad de la suspensión de lignito-poliol, la muestra, se ensayó mezclando primero uniformemente las muestras de lignito-poliol. Las muestras se pusieron en un vaso de precipitados de 400 ml, y se mezcló a aproximadamente 1.000-1.500 rpm en un mezclador de varilla Coframo con una pala de mezcla de alta dispersión de diseño 'D' con un diámetro de 1 5/8" durante un minuto (60 segundos). A continuación 50,0 ± 0,10 g de la muestra de lignito-poliol se añadieron a un vaso de precipitados de 100 ml y se dejó reposar durante la noche, sin tocar, durante al menos 15 horas. Después se insertó una pequeña espátula de laboratorio en la muestra y se rascó el fondo del vaso. Si el material sedimentado era enseguida aparente, por ejemplo, el sobrenadante aparece transparente y el fondo del vaso está densamente recubierto con sólido, el sólido se adhiere a la espátula tras la retirada de la suspensión, y/o la espátula encuentra resistencia aumentada a lo largo del fondo del vaso, entonces

se determina que la muestra ha fallado esta prueba. Correspondientemente, la muestra pasa la prueba si no hay material observable y/o no hay material que se adhiere a la espátula.

Tabla 1

	Masa Polioliol	Masa Lignito	Masa Carbonato de propileno	Masa Agente dispersante	Masa Agente espesante	Sedimentación estática Resultado
Ejemplo 1	194,6	95,5		1,8	8,1	PASA
Ej. Comp. 1	194,6	95,5		---	---	Falla
Ejemplo 2	194,1	96		1,8	8,1	PASA
Ej. Comp. 2	194,1	96		---	---	Falla
Ejemplo 3	195,5	94,5		1,8	8,2	PASA
Ejemplo 4	190,7	96		1,8	8,0	PASA
Ej. Comp. 4	190,7	96		---	---	Falla
Ejemplo 5	192,6	96		1,8	6,0	PASA
Ejemplo 6	144,6	184,6	101,5	17,6	8,9	PASA
Ejemplo 7	107,7	83,6	3,9	0,9	4,5	PASA
Ejemplo 8	171,3	147	5,9	1,5	8,6	PASA

5

Sedimentación centrífuga

La estabilidad de la suspensión de lignito-polioliol, la muestra, se ensayó mezclando primero uniformemente las muestras de lignito-polioliol. Las muestras se pusieron en un vaso de precipitados de 400 ml, y se mezcló a aproximadamente 1.000-1.500 rpm en un mezclador de varilla Coframo con una pala de mezcla de alta dispersión de diseño 'D' con un diámetro de 1 5/8" durante un minuto (60 segundos). A continuación $50,0 \pm 0,10$ g de la muestra de lignito-polioliol se añadieron a un tubo de centrífuga de polipropileno de 50 ml y se dejó reposar durante la noche, sin tocar, en el tubo de centrífuga de 50 ml (aproximadamente 15-20 horas). La muestra se colocó después es una centrífuga y se centrifugó a una velocidad de aproximadamente 1.000 RPM (o equivalente a aproximadamente 235 fuerza g) durante 30 minutos a 24°C. El tubo de centrífuga se retiró después de la centrifuga, se invirtió, y se mantuvo a un ángulo de 45° hasta que la muestra fluida fluyó del tubo y pasaron >3 segundos entre gotas individuales.

10

15

20

25

Se comprobó el interior del tubo de centrífuga para material sedimentado tocando ligeramente para material sedimentado usando una espátula de laboratorio metálica fina (o similar) para determinar si hay material sedimentado en el fondo del tubo de centrífuga. Generalmente, el material sedimentado es muy denso y apreciablemente sólido en el fondo del tubo de centrífuga. El experto en la materia es capaz de evaluar la presencia de un sólido y entendería que las suspensiones opacas y viscosidades altas requieren la investigación física de un sólido centrifugamente separado. Aquí, las muestras se distinguen en un estándar de pasa/falla, donde una muestra con cualquier sólido obviamente separado falla. Los ejemplos probados para la estabilidad centrífuga (EC) se presentan en la tabla 1.

30

35

40

45

La prueba de estabilidad centrífuga se puede cuantificar aislando y midiendo la gravedad específica de la suspensión de polioliol (sobrenadante). Primero, se obtiene un gravedad específica media para una muestra que se ha mezclado a aproximadamente 1.000-1.500 RPM en un mezclador de varilla Coframo con una pala de mezcla de alta dispersión de diseño 'D' con un diámetro de 1 5/8" durante un minuto (60 segundos). Típicamente, la gravedad específica media de la muestra es el valor medio de tres medidas independientes de la muestra. A continuación la muestra se somete al mismo procedimiento de sedimentación centrífuga general como se ha descrito anteriormente, después el tubo se invierte se deja fluir el fluido desde el tubo en una botella de recogida de la que se obtiene la gravedad específica de la muestra. La sedimentación centrífuga se repite al menos dos veces adicionales y la gravedad específica media de la muestra centrífuga es el valor medio de las medidas independientes. El porcentaje de cambio ($\% \Delta$) en la gravedad específica de la muestra después de centrifugar la muestra es preferiblemente menos de aproximadamente el 5%, más preferiblemente menos de aproximadamente el 1%, incluso más preferiblemente menos de aproximadamente el 0,5%, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente el 0,1%. Si la muestra centrifugada tiene una alta viscosidad, la muestra se puede diluir con agua en donde la muestra diluida no muestra sedimentación durante el almacenamiento a lo largo de un periodo de al menos 30 minutos. Correspondientemente, el experto en la materia reconocerá que el cálculo del porcentaje de cambio en muestras diluidas con agua requiere diluciones similares de las muestras sin centrifugar, con la advertencia de que la dilución con agua se realiza solo para la medida de la gravedad específica y las muestras diluidas no se someten al procedimiento de sedimentación centrífuga.

Tabla 2

	Estabilidad centrífuga Resultado	%Δ Gravedad específica
Ejemplo 1	PASA	0,0
Ej. Comp. 1	Falla	10,2
Ejemplo 2	PASA	0,1
Ej. Comp. 2	Falla	9,8
Ejemplo 3	PASA	0,1
Ejemplo 4	PASA	0,2
Ej. Comp. 4	Falla	10,3
Ejemplo 5	PASA	---
Ejemplo 6	PASA	---
Ejemplo 7	PASA	---
Ejemplo 8	PASA	---

Rendimiento aglutinante

5 Se comparó el rendimiento aglutinante de las composiciones descritas en los ejemplos previos. El sistema aglutinante probado estaba compuesto de las suspensiones de lignito en los ejemplos previos, un isocianato y un catalizador. Para el componente isocianato, se usó "Mondur MR", un isocianato polimérico aromático basado en difenilmetano-diisocianato, y una amina terciaria líquida basada en 4-fenol propil piridina fue el catalizador. El método de prueba usado era similar al que se usa típicamente en la técnica, que comprende los pasos de mezclar arena con las tres partes del sistema aglutinante, embalar la arena recubierta de aglutinante en un molde muestra de prueba, y medir la resistencia a la tracción de la muestra de prueba después de varios intervalos de tiempo. Todas las pruebas se llevaron a cabo con 3.000 g de arena de sílice de grano redondeado (Badger 5574). La tabla 1 muestra las composiciones aglutinantes de arena y el rendimiento aglutinante de las composiciones aglutinantes de resina que contienen estearato de PEG-100 y PEG-150 descritas anteriormente compradas con composiciones del estado de la técnica. Las composiciones reivindicadas se diferenciaban de los sistemas del estado de la técnica porque contenían un agente dispersante (estearato de PEG-100) y un agente espesante (PEG-150). Cuanto mayor es la resistencia a la tracción de las muestras, más eficaz es la composición como aglutinante. Como es evidente de la tabla 1, las composiciones aglutinantes de resina que contienen estearato de PEG-100 y PEG-150 descritas en el presente documento mostraron consistentemente rendimiento aglutinante superior, comparadas con las composiciones aglutinantes de resina de lignito del estado de la técnica. Cuando se combinan con arena de sílice, las composiciones aglutinantes de resinas descritas en el presente documento dieron resistencias a la tracción mayores que las composiciones aglutinantes de resinas de ácido húmico del estado de la técnica a tasas de curado comparables o reducidas.

Tabla 3

Ejemplo	Suspensión Lignito-Poliol	Masa Suspensión (g)	Masa Isocianato (g)	Masa Catalizador (g)	Tiempo de trabajo (min)	Tiempo de solidificación (min)	Resistencia a la tracción, psi			
							30 min	1 h	2 h	24 h
9	Ej. Comp. 1	12,9	17,1	1	8,5	13,5	129	151	155	191
10	Ejemplo 1	12,9	17,1	1	7,75	12,5	143	191	188	192
11	Ej. Comp. 1	12	18	1	7,5	12,75	166	196	195	203
12	Ejemplo 1	12	18	1	7,75	12,5	180	260	241	246
13	Ej. Comp. 2	12,9	17,1	1	7,5	13,25	100	125	119	135
14	Ejemplo 2	12,9	17,1	1	7,5	13	140	169	149	199
15	Ejemplo 3	12,9	17,1	1	6,25	11,5	167	171	165	187
16	Ejemplo 1	12,9	17,1	1	7,75	12,5	175	206	195	190
17	Ej. Comp. 4	12,9	17,1	1	7,5	13	78	84	92	89
18	Ejemplo 4	12,9	17,1	1	7	12	195	202	179	152
19	Ejemplo 5	12,9	17,1	1	6,5	12,75	177	179	184	150

REIVINDICACIONES

1. Una suspensión de lignito-poliol que comprende:
 - 5 un lignito, un polioliol, y un agente de estabilización que comprende un agente dispersante y un agente espesante; en donde la suspensión de lignito-poliol es pseudoplástica.
2. Un proceso para hacer la suspensión de lignito-poliol de la reivindicación 1, comprendiendo el proceso:
 - 10 mezclar el lignito, el polioliol, el agente dispersante, y el agente espesante a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 150°C.
3. Un kit para aglutinar un agregado que comprende:
 - 15 la suspensión de lignito-poliol de la reivindicación 1, y un isocianato polimerizable; y preferiblemente un catalizador de polimerización de poliuretano; preferiblemente en donde el catalizador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pentametildipropilentriamina, éter bis(dimetilaminoetilico), pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, tris(3-dimetilamino)propilamina, y una mezcla de los mismos.
4. La suspensión de la reivindicación 1, en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en
 - 25 (A) un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polietilenglicol (PEG) monoesterificado, un poli(ácido acrílico) (PAA), un poli(ácido metacrílico) (PMA), un poli(alcohol vinílico) (PVA), una poli(acrilamida), una poli(etilenimina), un poli (haluro de dialildimetilamonio), un poli(vinil metil éter), y una mezcla de los mismos; (B) una polivinilpirrolidona (PVP); (C) un copolímero de polivinilpirrolidona; y (D) un copolímero de una pluralidad de monómeros seleccionados del grupo que consiste en óxido de propileno, acetato de vinilo, vinilamina, cloruro de vinilo, acrilamida, acrilonitrilo, etileno, propileno, óxido de etileno, metacrilato de laurilo, metacrilato de metilo, hidroxistearato, dimetilsiloxano, haluro de dialildimetilamonio, etilenimina, ácido acrílico, y ácido metacrílico; y (E) una mezcla de los mismos; preferiblemente en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en monoestearato de PEG-100, monoestearato de PEG-125, monoestearato de PEG-150, y una mezcla de los mismos.
5. El proceso de la reivindicación 2, en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en
 - 35 (A) un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polietilenglicol (PEG) monoesterificado, un poli(ácido acrílico) (PAA), un poli(ácido metacrílico) (PMA), un poli(alcohol vinílico) (PVA), una poli(acrilamida), una poli(etilenimina), un poli (haluro de dialildimetilamonio), un poli(vinil metil éter), y una mezcla de los mismos; (B) una polivinilpirrolidona (PVP); (C) un copolímero de polivinilpirrolidona; y (D) un copolímero de una pluralidad de monómeros seleccionados del grupo que consiste en óxido de propileno, acetato de vinilo, vinilamina, cloruro de vinilo, acrilamida, acrilonitrilo, etileno, propileno, óxido de etileno, metacrilato de laurilo, metacrilato de metilo, hidroxistearato, dimetilsiloxano, haluro de dialildimetilamonio, etilenimina, ácido acrílico, y ácido metacrílico; y (E) una mezcla de los mismos; preferiblemente en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en monoestearato de PEG-100, monoestearato de PEG-125, monoestearato de PEG-150, y una mezcla de los mismos.
6. El kit de la reivindicación 3, en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en
 - 50 (A) un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polietilenglicol (PEG) monoesterificado, un poli(ácido acrílico) (PAA), un poli(ácido metacrílico) (PMA), un poli(alcohol vinílico) (PVA), una poli(acrilamida), una poli(etilenimina), un poli (haluro de dialildimetilamonio), un poli(vinil metil éter), y una mezcla de los mismos; (B) una polivinilpirrolidona (PVP); (C) un copolímero de polivinilpirrolidona; y (D) un copolímero de una pluralidad de monómeros seleccionados del grupo que consiste en óxido de propileno, acetato de vinilo, vinilamina, cloruro de vinilo, acrilamida, acrilonitrilo, etileno, propileno, óxido de etileno, metacrilato de laurilo, metacrilato de metilo, hidroxistearato, dimetilsiloxano, haluro de dialildimetilamonio, etilenimina, ácido acrílico, y ácido metacrílico; y (E) una mezcla de los mismos; preferiblemente en donde el agente dispersante se selecciona del grupo que consiste en monoestearato de PEG-100, monoestearato de PEG-125, monoestearato de PEG-150, y una mezcla de los mismos.

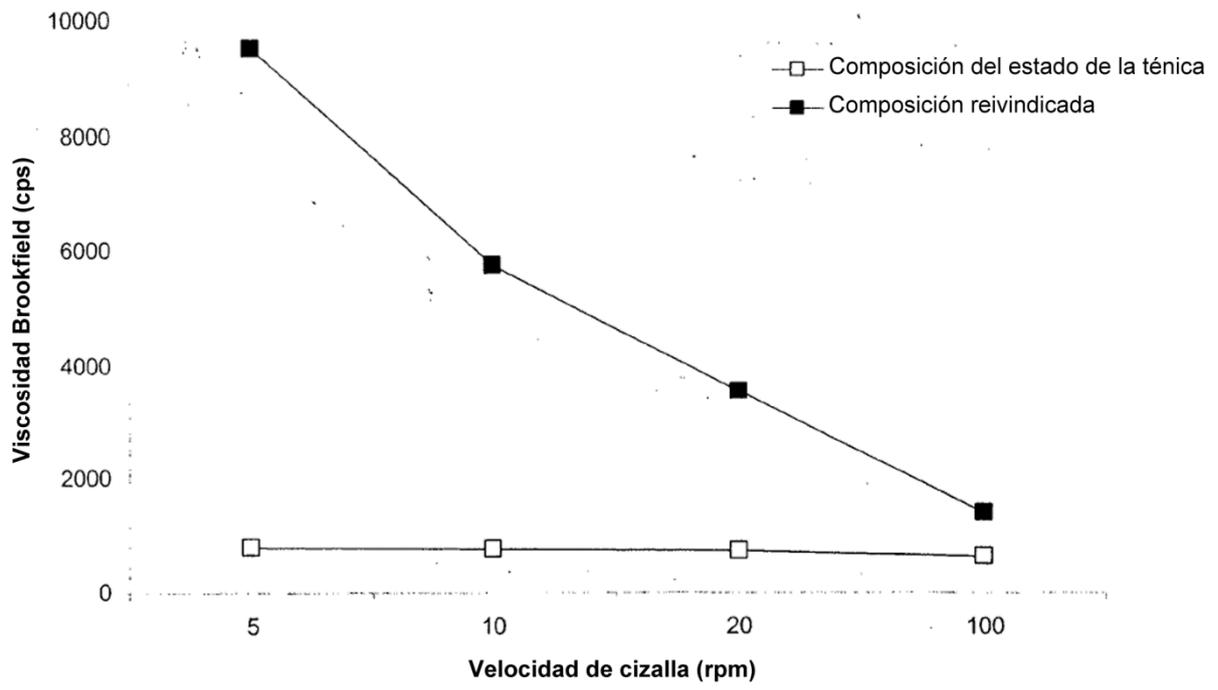


FIG. 1

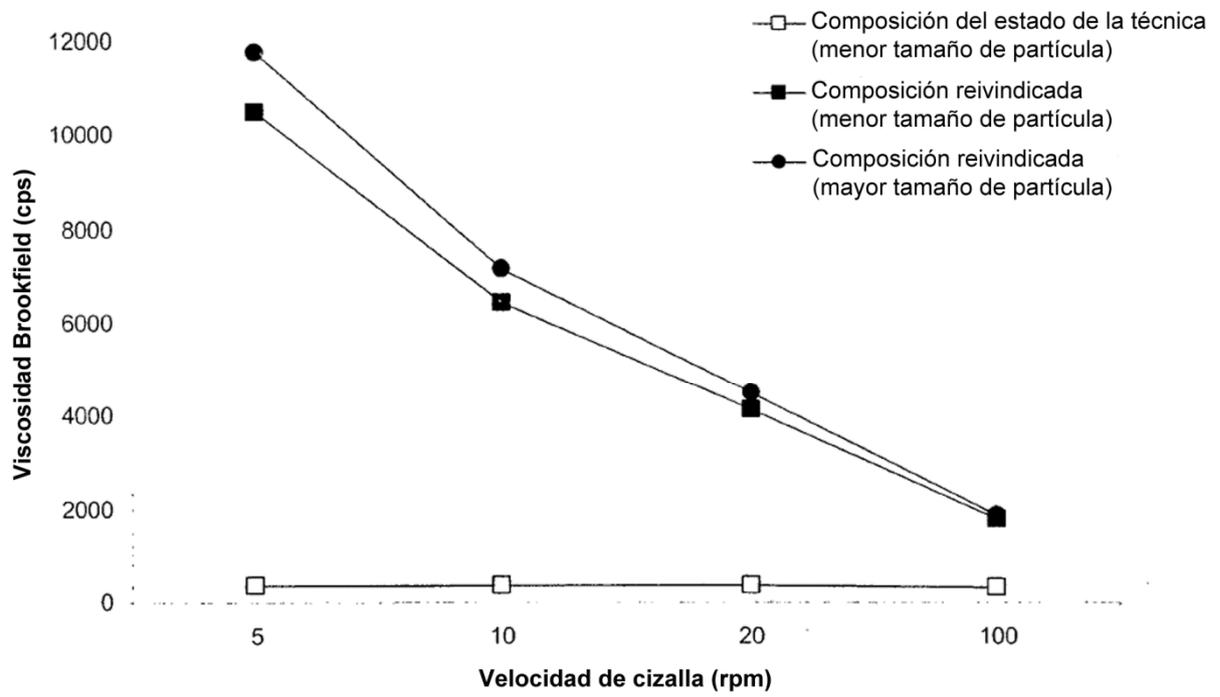


FIG. 2

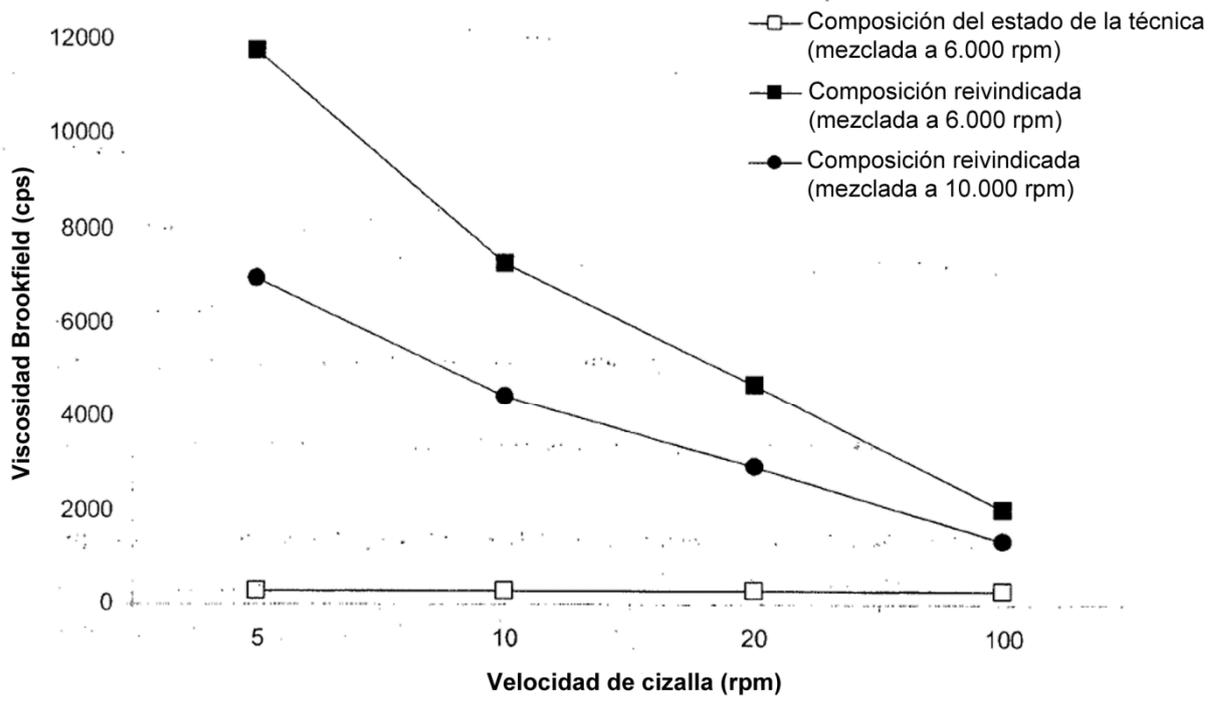


FIG. 3