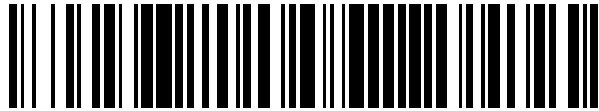


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 877**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2011** **E 11712472 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015** **EP 2688981**

54 Título: **Protección antillamas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2016

73 Titular/es:

**FLUORCHEMIE GMBH FRANKFURT (100.0%)
Brünnigstrasse 50
65296 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**ROCKTÄSCHEL, CHRISTIAN y
MÖBIUS, HEINZHORST**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 556 877 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

Protección antillamas.

Campo de la Invención

5 La Invención se refiere al Campo de los Agentes Inorgánicos Ignífugos (AFM).

Antecedentes de la Invención

10 Los agentes ignífugos son sustancias inhibitoras de incendios, que deben aislar, retardar o evitar la propagación de incendios.

Los agentes ignífugos tienen su aplicación en todos los sectores, donde se presenten posibles fuentes de ignición o donde a través de la utilización de materiales combustibles se presente un riesgo de seguridad.

15 La creciente demanda en materia de seguridad y el creciente uso de los plásticos de alta calidad en lugar de los metales y aleaciones metálicas, por ejemplo, en obras de construcción civil, la industria aeronáutica y automovilística, así como interiores, han conducido a una creciente demanda de agentes ignífugos.

20 El modo de acción de los agentes ignífugos está basado en diferentes efectos:

- Interrupción de la reacción en cadena de radicales de los gases producidos durante la pirolisis del material.
- Formación de una capa protectora hecha de un material carbonizado (intumescencia) para evitar el acceso de oxígeno y calor.
- 25 - enfriamiento del proceso de combustión mediante la activación de una descomposición endotérmica o a través de la evaporación del agua enlazada.
- Dilución de los gases combustibles gaseosos con sustancias gaseosas inertes;
- Condensación, es decir formar una masa fundida, que fluye desde la zona en llamas y así reduce el área de superficie.

30 La mayoría de los agentes ignífugos desencadenan uno o varios de los efectos químicos antes nombrados:

Por tanto se pueden diferenciar 4 tipos de agentes ignífugos

- 35 - agentes ignífugos aditivos – éstos son incorporados a los materiales combustibles.
- agentes ignífugos reactivos – sustancias, que a través de la polimerización de los plásticos, se convierten en parte del material.
- agentes ignífugos inherentes – el material es en sí mismo retardador de llamas.
- 40 - recubrimientos - el agente ignífugo es aplicado por fuera al material combustible como una capa recubridora.

45 Importantes agentes ignífugos reactivos e inherentes, pero también los aditivos, son entretanto, muy criticados por razones toxicológicas, es decir, la formación de gases tóxicos durante la descomposición, y han de ser sometidos a evaluaciones rigurosas de riesgos, por lo que los agentes ignífugos inorgánicos se han vuelto cada vez más importantes:

Los Índices de Producción Mundial pueden extraerse por ejemplo del reporte danés EPA (“Retardador bromados de Llama. Análisis del flujo de sustancias y evaluación de alternativas” (1999)). Según este, se reparten los grupos de agentes ignífugos de la siguiente forma:

- 50 50 % Agentes ignífugos inorgánicos (AFM) por ejemplo, ATH (Al(OH)₃) y MDH (Mg(OH)₂),
- 25 % Agentes ignífugos halogenizados;
- 20 % Compuestos orgánicos de fósforo;
- 5 % Agentes ignífugos a base de nitrógeno;

55 El hidróxido de aluminio (ATH) se utiliza, basado en la cantidad, como principal retardador de llama inorgánico. ATH se obtiene en el proceso Bayer a partir de la bauxita. Este proceso genera como un producto de desecho el lodo rojo (RS). Bajo lodo rojo (RS) ha de entenderse a continuación como el residuo del proceso Bayer generado durante extracción de ATH de la bauxita.

60 El lodo rojo (RS), que se puede representar de una manera determinada como la bauxita menos ATH, es un material muy heterogéneo (véase la Figura 1), por ejemplo, respecto a sus propiedades endotérmicas, su composición química y mineralógica, su valor pH, etc. La causa de la heterogeneidad se basa por un lado, en el uso de bauxitas con diferente composición, pero principalmente en si el proceso Bayer trabaja con proceso Autoclave o con el sistema de tubo de digestión. En el proceso de trituración por autoclave se agrega para la

digestión 30 a 35 % de hidróxido sódico y se alcanza así una presión de 6 a 8 bar. El método de tubo de digestión fue desarrollado para reducir el tiempo de reacción de 6 a 8 horas a menos de 1 hora, a través del incremento de la temperatura durante el proceso a 270° C. A esta temperatura se llega sin embargo a una presión de vapor al final del reactor de 60 bar. Las altas temperaturas aplicadas en el proceso de tubo de digestión influyen también la composición del lodo rojo. Por ejemplo el equilibrio en el sistema Fe-O₂-H₂O, esta desplazado, durante el proceso de tubo de digestión, casi por completo hacia hematitas.

Debido a la heterogeneidad de los lodos rojos (RS) no se ha podido encontrar hasta ahora una aplicación económicamente significativa. Por esto el lodo rojo (RS) está categorizado casi exclusivamente como residuo que ha de ser depuesto en vertederos.

Resumen de la Invención

El problema técnico que subyace en la invención es, por tanto, evitar las desventajas mencionadas anteriormente proporcionando un nuevo y económicamente utilizable retardador de llama inorgánico.

Este problema se ve resuelto a través de las reivindicaciones independientes adjuntas. Otros desarrollos y formas de realización ventajosas de la presente invención son definidas en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere a un agente ignífugo inorgánico no-halógeno-tóxico con una composición mineral de 10-50 por ciento de peso de compuestos de hierro, 12 - 35 por ciento de peso en compuestos de aluminio, 5-17 por ciento de peso de SiO₂, 2 - 21 por ciento de peso de TiO₂, 0,5 a 6 por ciento de peso de CaO y 3 - 10 por ciento de peso de Na₂O.

Se prevé, que en el agente ignífugo inorgánico de acuerdo con esta invención, la relación de hidróxido / óxihidratos de aluminio a óxidos de aluminio superior o igual a 1 (es decir, al menos 50 por ciento de peso, preferiblemente 80 por ciento de peso de hidróxido / Óxihidratos) y la relación de los óxihidratos de hierro a los óxidos de hierro la misma es mayor que 1 (es decir, al menos 50 por ciento de peso, preferiblemente 80 por ciento de peso de los Óxihidratos). Se dispone además que el agente ignífugo inorgánico sea lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S).

Además también puede ser ventajoso que en el lodo rojo modificado, rehidratado (MR2S): la proporción de Na₂O soluble es menor o igual a 0,03 por ciento de peso, el tamaño medio de partícula (d₅₀) de menos o igual a 50 micras, preferentemente de 0,5 a 10 micras y la humedad residual es menor o igual a 0,4 por ciento de peso. A través de esto se desarrolla un uso económicamente viable del lodo rojo (RS), que entre otros reduciría el problema de la costosa eliminación de lodo rojo (RS) en su calidad de costoso residuo especial.

Más allá proporciona la presente invención un sistema de materiales a prueba de fuego que está comprendido por un material combustible, un agente ignífugo de acuerdo a esta invención y un proceso para la producción de sistemas de materiales a prueba de fuego, que comprende los siguientes pasos: la puesta a disposición de un material combustible, la mezcla o recubrimiento del material combustible con el agente ignífugo de acuerdo a esta invención así como la obtención del sistema de materiales a prueba de fuego.

Así es preparado el lodo rojo modificado rehidratado (MR2S), que resulta ser un excelente agente ignífugo inorgánico. Sorprendentemente se descubrió además que el así preparado lodo rojo modificado rehidratado (MR2S), cuando es trabajado en sustancias combustibles, como por ejemplo en polímeros como el AFM, ocasiona un acristalamiento o sinterización de las cenizas en caso de incendio. Bajo acristalamiento o sinterización se entiende que la sustancia combustible en la cual se trabajó el AFM de acuerdo a esta invención no se volvió líquida ni se determinó la presencia de pavesa luego del incendio. Por el contrario presenta una ceniza, que aún posee ciertas propiedades mecánicas, especialmente una extraordinaria flexibilidad. Esto es especialmente ventajoso, ya que por ejemplo a través de ello se evita la formación de pavesa, que podría en su presencia ser aspirada. De la misma forma es también especialmente ventajoso que no se produzca la fluidización del sistema de materiales combustibles, a través de lo cual se reduce la propagación del incendio. Más aun especialmente ventajoso es que a través de eso, la llegada de oxígeno al centro del sistema combustible se reduce, de forma tal que se evita la propagación o penetración del fuego. El acristalamiento de la ceniza se demuestra especialmente ventajoso, por ejemplo en el aislamiento de los cables, que a través de ese efecto mantienen su funcionalidad aun en caso de incendio.

Si se modifica el lodo rojo (RS), demuestra ser un excelente agente ignífugo inorgánico libre de halógenos. Por modificaciones se entiende por ejemplo lo siguiente:

- Puesta a disposición del lodo rojo (RS),
- Análisis de los componentes del lodo rojo (RS) preparado,
- Rehidratación del lodo rojo,
- Transformación física del lodo rojo rehidratado.

Otras modificaciones pueden ser por ejemplo las siguientes:

- El lavado del lodo rojo preparado, por ejemplo con agua,

- El lavado del lodo rojo rehidratado (RS), por ejemplo con agua,
 - El secado del lodo rojo rehidratado (RS)
 - La transformación física del lodo rojo rehidratado, para ventajosamente adquirir la deseada distribución granular, por ejemplo a través de moler y cernir,
- 5
- Complementación del lodo rojo rehidratado, luego de ser físicamente procesado y secado, por ejemplo con una matriz polimérica,
 - La adición de sustancias endotérmicamente reactivas como ATH (Gibbsita, Bohemita), hidróxido de magnesio (MDH) o goethita, etc. para optimizar las propiedades térmicas y, si es necesario el rango de temperatura en el cual el agente ignífugo (AFM) inorgánico reacciona.
- 10
- Sustancias oxídicas, por ejemplo del Al o Fe se convierten durante la rehidratación en sustancias hidróxidas por ejemplo: bohemita (óxihidratos de aluminio) se convierte en gibbsita (Al (OH)3); Al₂O₃ en gibbsita; hematita (óxido de hierro) en goetita (óxihidratos de hierro). O sea que a partir de sustancias que en el rango deseado de 180 a 350°C no muestran ningún efecto o poco, surgen sustancias con un potencial endotérmico máximo. A través de este proceso, que altera la composición química y mineralógica del lodo rojo (RS), se ven aumentadas la entalpía endotérmica y así el efecto ignífugo, de tal manera que se crea un agente ignífugo inorgánico (AFM) con un efecto claramente definido, independientemente de si el RS proviene del método Autoclave o del método de tubo de digestión.
- 15
- El así producido rehidratado y modificado lodo rojo (MR2S) puede ser preparado, para su utilización como agente ignífugo inorgánico (AFM) en los sistemas de materiales con propiedades definidas. Cuanto mayor sea la entalpía endotérmica luego de la rehidratación, menor tiene que ser el grado de relleno en el sistema de materiales.
- 20
- Ya que la reacción endotérmica del lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) cubre un rango de temperatura de aproximadamente 180° C hasta 350° C, el uso de ATH y / o MDH puede ser sustituido parcial o totalmente por el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) es decir con una sola sustancia.
- 25
- El lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) puede ser modificado en término de su superficie, en particular, para facilitar la incorporación a los sistemas de materiales.
- 30
- El lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) puede, en particular, estar recubierto con nanoarcillas. A través de esto, en caso de incendio, se mejora el acristalamiento de la ceniza. Los compuestos de arcilla contenidos en el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) crean por si mismos un acristalamiento de la ceniza.
- 35
- En particular, el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) que contiene partículas finas tiende a sinterizar a altas temperaturas, a través de lo cual se forman las cenizas acristaladas antes descritas.
- 40
- En resumen cubre el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) los campos de aplicación del ATH y MDH y va aún más allá a través de sus efectos ignífugos. Mediante el recubrimiento con nanoarcillas se soluciona también, a través de la mejora en el acristalizado, el problema de la ceniza. Como el lodo rojo (RS) está a la disposición en grandes cantidades como materia prima para el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S), es posible equipar especialmente productos en masa de valor de mercado, a precios económicos con agentes ignífugos inorgánicos (AFM).
- 45
- Para la integración del agente ignífugo inorgánico (AFM) en materiales combustibles, por ejemplo polímeros, la proporción de sodio soluble en agua (expresado como porcentaje de peso de Na₂O) tiene que ser reducida en la medida de lo posible con el fin de aumentar la resistencia al agua de los polímeros. Esto es especialmente importante, por supuesto, para el aislamiento de los cables.
- 50
- Se expondrá un sistema de materiales a prueba de fuego que comprende un material combustible y un material retardador de llama (en lo sucesivo agente ignífugo o retardador de llama) caracterizado por la composición mineral del retardador de llama:
- 55
- | | |
|---------|--|
| 10 - 50 | porcentaje de peso de compuestos de hierro |
| 12 - 35 | porcentaje de peso de compuestos de aluminio |
| 5 - 17 | porcentajes de peso de SiO ₂ , |
| 2 - 10 | porcentaje de peso de TiO ₂ , |
| 0,5 - 6 | porcentaje de peso de CaO y |
| 3 - 10 | porcentaje de peso de Na ₂ O |
- 60
- La composición mineral puede ser especialmente el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S). Es decisivo que, los enlaces de hierro y de aluminio estén presentes predominantemente en forma de hidróxidos u óxihidratos y no como óxidos. A través del proceso de rehidratación se transforman todos los enlaces de aluminio y de hierro, principalmente en hidróxidos u óxihidratos. En el caso del aluminio se transforman en gamma Al₂O₃ y bohemita
- 65

en gibbsita, el hierro-hematita en goetita. Así se logra el nivel más alto de entalpía endotérmica y por lo tanto el retardo de llama más alto posible.

5 El sistema de materiales puede ser materiales de construcción, productos plásticos, productos de caucho, madera aglomerada, o aislamientos o revestimientos de cables de uno o más polímeros.

El sistema de materiales puede estar constituido por el retardador de llama en una proporción entre 3 – 95 por ciento de peso.

10 El material retardador de llama puede tener la composición mineral (MR2S) en una proporción entre 30-100 por ciento de peso y la correspondiente parte restante de 0-70 por ciento de peso puede ser abarcada por otra composición retardadora de llama o un aditivo retardador de llama.

15 Otras composiciones retardadoras de llama o aditivos retardadores de llama pueden abarcar sustancias inorgánicas y no-tóxicas de reacción endotérmica.

Otras composiciones retardadoras de llama o aditivos retardadores de llama pueden abarcar en particular, hidratos de sal, hidróxidos y carbonatos.

20 El contenido de Na₂O-soluble debe ser ajustado a < 0,03 por ciento de peso, respectivamente 0,003 por ciento de peso, respectivamente 0,003 – 0,03 por ciento de peso.

25 Se describe el uso del arriba descrito material retardador de llama como retardador de llama para sistemas de materiales combustibles, materiales de construcción combustibles, plásticos, cauchos, madera aglomerada o revestimientos de cables.

Se describirá también un proceso para la producción de sistemas de materiales a prueba de fuego que comprenden las etapas de:

- 30 a. puesta a disposición de un material combustible,
 b. mezcla o recubrimiento del material combustible con el retardador de llama, y a través de eso
 c. la obtención de un sistema de materiales a prueba de fuego.

35 La composición mineral del material retardador de llama estipulado en la etapa b.- puede ser de grano fino y puede tener preferiblemente un diámetro medio de partícula (d₅₀) de 0,5– 50 µm, preferiblemente 0,5 -10 µm.

El material retardador de llama puede ser tratado físicamente, especialmente molido, antes de la mezcla o del revestimiento estipulado en la etapa b.

40 El material retardador de llama puede ser sometido a un tratamiento de superficie, en particular un recubrimiento con sustancias que mejoran la compatibilidad del material retardador de llama como una matriz polimérica, o que producen un mejor acristalamiento de la ceniza, lo cual en caso de incendio impide la difusión de Gases oxidantes (pirólisis) hacia la llama, lo cual respectivamente aísla la superficie y en caso de tratarse de sistemas de cables, garantiza la funcionalidad el mayor tiempo posible bajo condiciones de fuego.

45 Materiales tales como silanos, ácidos grasos y plastificantes y los métodos conocidos encuentran aplicación para el recubrimiento de la superficie del material retardador de llama. Para mejorar el acristalamiento de las cenizas, se emplean en particular las nanoarcillas, ácido bórico y sus derivados de metal, así como estannato de zinc y /o hidroxiestannato de zinc, así como combinaciones de los compuestos mencionados anteriormente. Para así lograr evitar el efecto “Combustión sin llama”.

Descripción Detallada de la Invención

55 Bajo el término de sistema de materiales a prueba de fuego se entiende un dispositivo, en el que un material combustible se combina con un retardador de llama, para así retardar o evitar la ignición, por fuego o calor, del material combustible que se encuentra en el dispositivo. En particular, el retardador de llama está conectado de manera fija con el material combustible, por ejemplo mediante mezcla o recubrimiento.

60 Bajo el término “retardador de llama” en el sentido de la invención, se entienden aquellos agentes ignífugos, especialmente los ignífugos inorgánicos no-tóxicos y libres de halógenos, en particular el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S).

65 Bajo materiales combustibles o materiales inflamables se entienden simplemente materiales que sean combustibles o inflamables, especialmente polímeros y los hidrocarburos no volátiles. Por ejemplo dispersiones acrílicas, resinas acrílicas, elastómeros, resinas epóxicas, dispersiones de látex, resinas de melamina, poliamida (PA), polietileno (PE), copolímeros de PE, copolímeros de polietileno termoplásticos, copolímeros de PE

reticulados, resinas de fenol, resinas de poliéster (UP), poliuretano, polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), plastisoles de PVC, elastómeros termoplásticos basado en uretano (TPU), resinas de éster de vinilo, betún y otros combustibles e inflamables deben entenderse aquí como sinónimos.

5 Bajo lodo rojo (RS) se entiende el residuo producido durante del proceso Bayer, que es generado por la extracción de ATH a partir de bauxita. Bajo lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) se entiende un producto, que está hecho de lodo rojo (RS) y que se crea por rehidratación, secado, molienda, mezcla de sustancias y revestimiento de la superficie.. Lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) tiene una humedad máxima de 0,4 por ciento de peso, una cantidad de Na₂O soluble de < 0,03 por ciento de peso y un tamaño de grano (d 50) de 0,5 – 10
10 50 µm, preferiblemente de 0,5 a 10 µm.

Objeto de la invención

15 En la presente invención se utilizará un llamado lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) como agente ignífugo inorgánico (AFM).

El lodo rojo se produce durante la producción de alúmina mediante el proceso Bayer. En el proceso de Bayer, se seca y se muele la bauxita adecuada, se mezcla en la relación calculada con una solución acuosa concentrada de hidróxido de sodio, y es procesada con el método de autoclave o con el proceso de tubo de digestión a
20 temperaturas y presiones elevadas.

La solución resultante de aluminato de sodio se separa. De ahí será precipitado el ATH, luego de ser diluida por agitación con el recién precipitado ATH como cristal semilla. Del hidróxido de aluminio (ATH) se genera alúmina, Al₂O₃ y de ahí se produce el aluminio.

25 Los residuos no diluidos del método de autoclave o del método de tubo de digestión se separan, se lavan, se engruesan y se vierten como lodo rojo en vertederos. El nombre de lodo rojo se lo debe a su color rojo que es ocasionado por su alto contenido de hierro.

30 Por cada tonelada producida de aluminio, dependiendo de la calidad de la bauxita utilizada se generan, como coproducto inevitable, 1-2 toneladas de lodo rojo con un contenido de agua de aproximadamente 50%. Cada año se generan muchos millones de toneladas, que, unidas a las cantidades ya almacenadas en los vertederos, representan un serio problema. Dado que aún no se ha tenido éxito en la implementación del lodo rojo en una aplicación económicamente relevante, se considera todavía como un desecho y se envía a disposición. La disposición del lodo rojo se lleva a cabo, básicamente, a través del almacenamiento en vertederos sellados. Esta
35 forma de almacenamiento es costosa y compleja, ya que se requieren grandes vertederos con grandes áreas de relleno y se producen altos costos incurridos por el transporte del lodo rojo. Además se demuestran problemáticos los costos a largo plazo que traen consigo estos depósitos, especialmente los del control del relleno sanitario. Por estos motivos, es el desarrollo de un uso económicamente viable del lodo rojo requerido con urgencia.

40 La composición de lodo rojo secado se determina en gran parte por la composición de la bauxita utilizada. Gran impacto tiene también la lixiviación a presión con NaOH en el proceso de Bayer durante el proceso de autoclave, o proceso de digestión tubo respectivamente. En la Tabla 1, se muestran composiciones típicas y anchos de banda promedio en porcentaje de peso. Ya que en épocas anteriores el proceso Bayer era menos eficiente, se
45 puede encontrar en los vertederos lodo rojo, que difiera de los valores expuestos.

Tabla 1
Composición de los lodos rojos

Contenido	Tipo de composición %	Espectro (%)
Fe ₂ O ₃	40	10-50
Al ₂ O ₃	25	10-30
SiO ₂	15	3-25
TiO ₂	7	2-24
CaO	1	0,5-10
Na ₂ O	9	2-20
otros	3	0-3

50 El lodo rojo (RS) constituye, de forma mineralógica, una mezcla de diferentes minerales y óxidos, que, como ya se ha mencionado, es determinada principalmente por la composición de la bauxita utilizada y el proceso de lixiviación. RS contiene por ejemplo gibbsita, bohemita, gamma Al₂O₃, goetita, hematita, rutilo, anatasa, cuarzo, caolinita, hidroxilsodalita, calcita, y otras sustancias.

55 Las mediciones de la distribución del grano muestran que RS se presenta como un polvo muy fino.

Otros estudios, tales como por ejemplo con ayuda del análisis térmico diferencial (DTA) muestran que el barro rojo (RS) ostenta una reacción endotérmica. La causa de esto es que los residuos de hidróxidos u óxihidratos de aluminio (gibbsita y bohemita) y hierro (goetita) que reaccionan endotérmicamente liberando agua se encuentran en el lodo (RS). Sin embargo varía la conducta endotérmica desde muy débil hasta claramente notable. Tanto el recién producido RS, como el que está almacenado en vertederos muestran esta conducta. Amplias investigaciones analíticas explican éste fenómeno: sólo los restos de hidróxidos y óxihidratos en RS como, por ejemplo, gibbsita, bohemita, goetita muestran la conducta endotérmica antes descrita, incluyendo la liberación de agua dentro del rango de temperatura de aprox. 180° C – 350° C. La cantidad presente de estos restos dependen definitivamente de la bauxita empleada, pero sobre todo del proceso de preparación de la pasta y la temperatura y presión a las que fue sometida. Mientras sean más altas las temperaturas durante la preparación, mayor será el desplazamiento del equilibrio de los compuestos de Al y Fe desde los hidróxidos, sobre los óxihidratos hasta los óxidos puros, que ya no muestran ningún tipo de reacción endotérmica en el rango de temperatura preferido entre 180 y 350°C. Debido a esto, se presentan grandes fluctuaciones en la conducta endotérmica y la deseada disociación de agua. El lodo rojo (RS) así como se presenta luego de la producción no puede ser utilizado como un AFM definido.

De acuerdo con la invención, se modificará el barro rojo (RS), en particular se rehidratará, para la significativamente mejora de su comportamiento endotérmico y la disociación de agua, y para abrir la posibilidad de producir un muy eficaz, reproducible y en cierta forma estandarizado retardador de llama inorgánico. El camino conduce a través del aluminio, sobre la conversión del óxido de aluminio y de los óxihidratos de aluminio en hidróxidos de aluminio, es decir, gamma Al₂O₃ es ATH (gibbsita) y alúmina (bohemita) es ATH (gibbsita). En caso del hierro se convierte el óxido de hierro (hematita) en óxihidratos (goetita). Después de la rehidratación, se encuentran la mayoría de los compuestos en forma de hidróxidos y óxihidratos, de modo que el descrito lodo rojo modificado y rehidratado puede desarrollar su máximo potencial como AFM. Ya que sólo hidróxidos y los óxihidratos muestran la reacción endotérmica y la disociación de agua.

El lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) es un producto creado a través de reacciones químicas del lodo rojo (RS), que tiene una composición química y mineralógica, comparada con la del lodo rojo (RS), que se produce como desecho durante el proceso Bayer, completamente diferente. En el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) predominan los hidróxidos y óxihidratos. A través de las modificaciones, anteriormente descritas, pueden ser producidos por primera vez productos competitivos para los agentes inorgánicos ignífugos no-halógeno-tóxico.

35 **Producción de MR2S**

La producción del lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S), se logra básicamente a través del tratamiento del lodo rojo (RS) con ácidos minerales inorgánicos, en particular, con ácido sulfúrico o con ácido clorhídrico.

40 Pudiendo así, por ejemplo, ser mezclado el lodo rojo (RS) con ácido sulfúrico concentrado (por ejemplo 96% -, o 70%). A través de la adición de agua pueden ser ajustadas, en referencia a la solubilidad y de acuerdo a los lodos rojos disponibles, las temperaturas y concentración de ácido óptimas. Por lo cual se disuelven en gran medida los hidróxidos de Aluminio como gibbsita, los óxihidratos de aluminio como bohemita y gamma Al₂O₃, pero también los óxihidratos de hierro, tales como goetita y óxidos de hierro, tales como hematita en sulfatos de aluminio y hierro.

A través de la rehidratación pueden ser recuperadas las sales de Aluminio y Hierro en forma de hidróxidos u óxihidratos. Con la así lograda transformación de los óxidos y óxihidratos se incrementa la entalpía endotérmica respecto a la composición química del lodo rojo que se usa como materia prima de partida (RS). La proporción entre hidróxidos / óxihidratos y óxidos, luego de la rehidratación se inclina en gran parte hacia el lado de los hidróxidos / óxihidratos.

Después del tratamiento del lodo rojo RS con ácidos, puede separarse del residuo insoluble del filtrado ácido y puede llevarse a cabo la precipitación, de los hidróxidos u óxihidratos, aisladamente del residuo filtrado no soluble.

La rehidratación se lleva a cabo de forma tal que el barro rojo, normalmente alcalino, (RS) es transferido a un medio ácido, y luego de la liberación de los óxidos e hidróxidos/óxihidratos es realcalinado. Ahí se precipitan las sales metales, especialmente sulfatos metálicos como hidróxidos u óxihidratos. A través de lo cual, el contenido de óxidos se ve reducido en gran medida o es completamente convertido en hidróxidos / óxihidratos.

Mientras que la preparación de los retardadores de llama inorgánicos convencionales, tales como ATH, se lleva a cabo sólo en el intervalo alcalino, y por ejemplo, el contenido de Na₂O-soluble y el valor de pH es optimizada mediante el lavado, se pueden obtener durante la preparación del lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) productos optimizados, tanto en relación a su comportamiento térmico, como también en relación a sus propiedades químicas, como por ejemplo el contenido de Na₂O-soluble, etc., y adaptados a las aplicaciones

específicas, gracias al cambio del medio ambiente de alcalino a ácido y luego de neutro hasta alcalino. Así se puede definir, por ejemplo, por "titulación" de ácido a alcalino una cantidad de Na₂O-soluble de menos de 0,003 por ciento de peso.

5 La descripción general del proceso de fabricación del lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) muestra que con un lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S) por modificación, especialmente la rehidratación del lodo rojo (RS), puede ganarse una sustancia nueva diferente a la original en su composición, en comparación con su materia prima inicial, que es nueva en términos de su composición química y mineralógica, en términos de su comportamiento térmico y en términos de su comportamiento físico, y que se puede configurar específicamente para cada aplicación, siendo las propiedades necesarias para este fin ajustables y así reproducibles y específicas.

10 Especialmente responsables por la reacción endotérmica en el lodo rojo (RS) son tanto los hidróxidos / óxihidratos de aluminio (gibbsita y boehmita) como los de hierro (goetita). En la figura 1 se muestran las curvas termoanalíticas (DTA) de la boehmita (Figura 1a), hidrargillita (gibbsita) (Figura 1b) y de la goethita (Figura 1c) (de G. Liptay, Atlas de curvas termoanalíticas, Heyden & Son Ltd., Londres. 1973).

15 Dependiendo de los restos de hidróxidos / óxihidratos y óxidos de aluminio y de el hierro residual del proceso Bayer contenido en el lodo rojo (RS) pueden ganarse, luego de la rehidratación, casi en su totalidad las sales de aluminio y de hierro como hidróxidos/óxihidratos. El análisis químico del lodo rojo (RS) especifica, qué tan alto puede ser el contenido máximo de hidróxidos/óxihidratos después de la rehidratación. Definiendo así el efecto endotérmico.

20 Efectos endotérmicos más altos, que van más allá de las capacidades de rehidratación de los hidróxidos / óxihidratos y óxidos encontrados en el RS pueden ser logrados solamente mediante la adición de hidróxidos/óxihidratos, por ejemplo, de aluminio, hierro o magnesio.

Ejemplo 1 + 2

25 Se mezclan aprox. 50 g de una prueba de lodo rojo proveniente de un proceso de autoclave y de un proceso de tubo de digestión con 200 ml de H₂SO₄ al 70% y finalmente se revuelve durante 1 hora. Para acelerar el proceso de disolución se le agrega a cada mezcla 600 ml de agua destilada. Las suspensiones se colocan sobre una fuente de calor, donde, complementariamente al calor de reacción, se calientan a 80 – 90°. Al perder la suspensión su tono rojizo y al tornarse gris los residuos no disueltos, se da por terminado el proceso de disolución. Luego de la separación de los residuos, a través de filtración al vacío, se lava este con poca agua y luego puestos a secar a 105° C en un armario de desecación.

30 Los dos filtrados ácidos del lodo rojo (RS), el proveniente del proceso autoclave y el proveniente del proceso de tubo de digestión son cuidadosamente neutralizados a través de la adición de una solución de NaOH. A través de la continua adición de NaOH se precipitan en el margen alcalino (Valor-pH 10-11) las sales disueltas de hierro y del aluminio como hidróxidos, respectivamente óxihidratos. Debido al alto porcentaje de hierro son las precipitaciones de color marrón rojizo. La suspensión es finalmente filtrada, y los residuos encontrados en el filtro son lavados con agua destilada hirviendo, para por lo menos lavar parcialmente el sulfato de sodio y el hidróxido de sodio de los residuos encontrados en el filtro. Los residuos encontrados en el filtro son entonces lavados y puestos a secar a 105° C en el gabinete de filtrado.

35 Las dos muestras resultantes de los procesos de autoclave y de tubo de digestión fueron examinadas a continuación, por medio de rayos X y termo analíticamente.

Resultados de los Rayos X

40 Debido a la rápida precipitación sin la adición de un cristal semilla se incurren los hidróxidos y predominantemente amorfos. En cuanto a la composición mineralógica, se pudo determinar semi-cuantitativamente los niveles de compuestos de hierro y aluminio (véase la Tabla 2).

Tabla 2
Resultados de los Rayos X

Componentes	Materia Prima RS del Proceso Autoclave	Materia Prima RS del Proceso de Tubo de Digestión
Lodo rojo original	hematita gibbsita boehmita	hematita gibbsita boehmita
Partes no disueltas (residuos en filtro)	Ningún hidróxido / óxihidrato u óxidos de Al o Fe	Ningún hidróxido / óxihidrato u óxidos de Al o Fe
Precipitaciones alcalinas del filtrado luego de la separación de las partes no disueltas	(pH 10,0) goethita (amorfa) boehmita (amorfa) gibbsita (amorfa)	(pH 11,1) goethita (amorfa)

5 Las imágenes 2-8 muestran la transformación de los óxidos en hidróxidos u óxihidratos, respectivamente óxihidratos en hidróxidos en el caso del aluminio. Se muestran las mediciones DTA- (Análisis termo diferencial), TG (termo gravimetría) y DTG (termo gravimetría diferencial).

10 Figuras

La Figura 1 muestra las curvas de análisis termo diferencial (DTA) de la boehmita (Figura 1a), la hidrargilita (gibbsita) (Figura 1b) y la goethita (Figura 1c);

15 La Figura 2 muestra curvas DTA- y TG de una prueba de lodo rojo lavada ganada con el método autoclave. Se documenta una reacción endotérmica de los restos de gibbsita y boehmita entre 220° C y 280° C. No se registra ninguna reacción de la goethita;

20 La Figura 3 muestra curvas DTA- y TG de una prueba de lodo rojo lavada ganada con el método de tubo de digestión. Se documenta una reacción endotérmica de los restos de gibbsita y boehmita entre 220° C y 280° C. No se registra ninguna reacción de la goethita;

25 La Figura 4 muestra curvas DTA- y TG de los residuos encontrados en el filtro (partes no diluidas) luego del procesamiento ácido de una muestra de lodo rojo ganada con el método autoclave. No se documenta ninguna reacción endotérmica. Durante el procesamiento se separan todas las partículas capaces de reaccionar endotérmicamente incluyendo los óxidos. (Comparable con los resultados de Rayos X);

30 La Figura 5 muestra curvas DTA- y TG de los residuos encontrados en el filtro (partes no diluidas) luego del procesamiento ácido de una muestra de lodo rojo ganada con el método de tubo de digestión. No se documenta ninguna reacción endotérmica. Durante el procesamiento se separan todas las partículas capaces de reaccionar endotérmicamente incluyendo los óxidos. (Comparable con los resultados de Rayos X);

35 La Figura 6 muestra curvas DTA- y TG de las precipitaciones del filtrado de lodo rojo ganado con el método autoclave (pH 10,9). De nuevo se presentan claras reacciones endotérmicas entre 214° y aprox. 350° C. Causantes de esto son los contenidos de gibbsita, boehmita y goethita, que se formaron amorfas luego de realcalinizar las precipitaciones de la solución de ácido sulfúrico;

40 La Figura 7 muestra curvas DTA- y TG de las precipitaciones del filtrado de lodo rojo ganado con el método de tubo de digestión (pH 11,1). De nuevo se presentan claras reacciones endotérmicas entre 268° y aprox. 350° C. Causantes de esto es aquí sobre todo la goethita, que en el proceso de tubo de digestión debido a las duras condiciones (270°C/60 bar) fue eliminado casi por completo del aluminio. La goethita bajo estas condiciones fue transformada en hematita. Luego de la rehidratación se presenta la hematita, de nuevo, como la endotérmicamente reactiva goethita;

45 La Figura 8 muestra curvas DTA- y TG de Goethit-Referenz Bayoxide E 99 163. Las reacciones endotérmicas se hacen presentes entre 236° C y 350° C. Estas son comparables con las reacciones endotérmicas de las precipitaciones del filtrado de método de tubo de digestión del lodo rojo ganado con el método de tubo de digestión

50 Discusión

Los lodos rojos contienen aún restos de compuestos de hierro y aluminio, dependiendo del proceso de fabricación de pasta, es decir autoclave o de tubo de digestión. Los compuestos de aluminio pueden presentarse

como hidróxidos (gibbsita), óxihidratos (boehmita) o como óxidos (gamma-Al₂O₃). Los compuestos de hierro se presentan mayoritariamente, en el caso del proceso de fabricación de pasta autoclave como hematitas y en el caso del proceso de tubo de digestión, casi exclusivamente como hematitas.

- 5 De acuerdo con el método descrito, es decir después de la fabricación ácida de pasta quedan disueltos casi todos los hidróxidos / óxihidratos y óxidos del aluminio y del hierro. Luego de la re-precipitación, por ejemplo, en un medio alcalino, se precipitan casi por completo los compuestos de hierro y de aluminio en forma de hidróxidos / óxihidratos. La cantidad de óxidos se reduce en gran medida o desaparecen por completo.
- 10 Así queda documentado, que a través de la rehidratación, los óxidos se transforman en hidróxidos/óxihidratos, y respectivamente los óxihidratos (en el caso del aluminio) en hidróxidos. Así, pueden ser convertidos en sustancias endotérmicamente reactivas, casi todos los compuestos de aluminio y hierro contenidos en el RS-Inicial. La reacción endotérmica del RS será máximamente reforzada, independientemente de su procedencia, es decir de la bauxita-inicial, o de su método de fabricación de pasta, en relación al contenido químico de compuestos de aluminio y hierro en lodo inicial. Siendo así posible la elaboración de un nuevo material, muy adecuado para su uso como AFM. Más allá, pueden ser llevados a cabo todas las reacciones y procedimientos descritos anteriormente con la sustancia conforme inventada MR2S.

Formas de Realización

- 20 Se da a conocer por lo tanto, un sistema de materiales a prueba de fuego que comprende un material combustible y un agente retardador de llama caracterizado en que el agente retardador de llama comprende una composición mineral, que comprende:
- 25 10 - 50 por ciento de peso de compuestos de hierro
 12 - 35 por ciento de peso de compuestos de aluminio
 5 - 17 por ciento de peso de SiO₂,
 2 - 21 por ciento de peso de TiO₂,
 0,5 - 6 por ciento de peso de CaO y
 30 3 - 10 por ciento de peso de Na₂O

- 35 Se da a conocer que, la proporción en el MR2S entre el hidróxido de hierro (goethita) y óxido de hierro (hematita) está desplazada casi por completo hacia la goethita. Se da a conocer que, la proporción en el MR2S entre el hidróxido de aluminio (gibbsita)/ óxihidrato de aluminio (boehmita) y óxido de aluminio (gamma – Al₂O₃) está desplazada casi por completo hacia el hidróxido de aluminio y el óxihidrato de aluminio.

En este caso, la composición mineral puede comprender 10-45, 30-50, o 40 por ciento de peso de Fe₂O₃.

- 40 En este caso, la composición mineral puede comprender 12-30, 20-35, o 25 por ciento de peso de Al₂O₃.

En este caso, la composición mineral puede comprender 5-17, 10-17, o 15 por ciento de peso de SiO₂.

- 45 En este caso, la composición mineral puede comprender 5-21, 2-15, 5-10, o 7 por ciento de peso de TiO₂.
 En este caso, la composición mineral puede comprender 0,5-6, 0,5-2,5, 0,5-1,5, o 1 por ciento de peso de CaO.

En este caso, la composición mineral puede comprender 5-10, 3-6, 8-10, o 0,02 por ciento de peso de Na₂O.

- 50 En este caso, se puede combinar cada uno de los rangos anteriores. En particular, la composición mineral puede comprender:

- 55 40 por ciento de peso de compuestos de hierro
 25 por ciento de peso de compuestos de aluminio
 15 por ciento de peso de SiO₂,
 7 por ciento de peso de TiO₂,
 1 por ciento de peso de CaO y
 0,02 por ciento de peso de Na₂O

- 60 en donde la relación entre los hidróxidos / óxihidratos y los óxidos de los compuestos de hierro y aluminio se inclina fuertemente hacia los hidróxidos / óxihidratos.

- 65 La composición mineral puede ser lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S). El lodo rojo, a partir del cual se produce MR2S puede proceder de la elaboración de alúmina o ATH mediante el proceso Bayer con proceso elaboración de mezcla autoclave o de tubo de digestión, a partir de bauxita nacional o importada como materia prima, en los principales países industriales de todos los continentes especialmente Alemania, Australia, Islandia, China India, USA y Jamaica.

- 5 El sistema de materiales puede ser un material tejido, un producto de plástico, un producto de caucho, un aglomerado o recubrimiento para cables. En particular, el sistema de materiales puede ser un tejido de la lona, revestimiento para el revés de alfombras, un recubrimiento de pisos, tejas, una banda transportadora, un cable, un perfil (hecho de plástico para ventanas, puertas), un tubo, una empacadura, una plancha de aglomerado, un moldeo por inyección, un laminado, una placa para circuitos, una manguera, resina, espuma u otro.
- 10 El sistema de materiales puede contener entre un 3 - 95 por ciento de peso del retardador de llama.
- 15 El porcentaje del retardador de llama en el sistema de materiales puede depender respectivamente del material combustible o sistema de materiales utilizado. Considerándose el efecto de retardo de llama más alto posible, así como la optimización simultánea de las propiedades técnicas físicas del material combustible y del sistema de material resultante en términos de procesabilidad, estabilidad y flexibilidad. En el caso de un AFM con una alta entalpía endotérmica se puede reducir el porcentaje, de manera tal que, especialmente las propiedades físicas del sistema combustible sean alteradas lo menos posible.
- 20 En particular, el sistema de materiales puede contener el retardador de llama en una proporción de 3-90, 3-80, 3-70, 3-60, 3-50, 3-40, 3-30, 3-20, 3-15, 3-10, 3-4 por ciento de peso. En particular, el sistema de materiales puede contener el retardador de llama en una proporción 10-90, 20-90, 30-90, 40-90, 50-90, 60-90, 70-90, 80-90 por ciento de peso. Más allá, se pueden combinar cada uno de estos rangos limítrofes entre ellos. De esta manera se puede crear de la combinación de los rangos 3-90 y 3-80 por ciento de peso el rango 80-90 por ciento de peso o de la combinación de los rangos 5-70 y 30-90 el rango 70-90. Más allá el retardador de llama puede estar contenido en el sistema de materiales en un 3-95 por ciento de peso, valiendo cada valor dentro de este intervalo como presentado.
- 25 El agente retardador de llama puede comprender la composición mineral (MR2S) en una proporción de 30-100 por ciento de peso, y la parte restante de cada uno de 0-70 por ciento de peso puede estar comprendida por alguna otra composición retardador de llama.
- 30 El agente retardador de llama también puede comprender la composición mineral en una proporción de 40-100, 50-100, 60-100, 70-100, 80-100, 90-100, 30-90, 30-80, 30-70, 30-60, 30-50, o 30-40 por ciento de peso y la parte restante de cada uno de 0-70 por ciento de peso puede estar comprendida por alguna otra composición retardador de llama.
- 35 Estos rangos pueden ser combinados, como arriba descrito, de forma tal que por ejemplo el rango 40-100 y 30-70 por ciento de peso combinado, generan el rango 40-70 por ciento de peso. Más allá puede contener el retardador de llama la composición mineral en un 30-100 por ciento de peso, valiendo cada valor dentro de este intervalo como presentado.
- 40 La composición de otros retardadores de llama puede además comprender una sustancia endotérmicamente reactiva, inorgánica y no-tóxica.
- 45 La composición de otros retardadores de llama puede comprender además, en particular, hidratos de sal, hidróxidos y carbonatos. En caso de hidróxidos pueden considerarse, por ejemplo, el trihidróxido de aluminio, la goetita y el dihidróxido de magnesio, tanto como MDH sintético, con una superficie (BET) específica de 2 a 50 m²/g y un diámetro medio de partícula (d₅₀) de << 1 micra (llamado Nano-hidróxido de magnesio) como también como brucita, naturalmente molida, que también contiene o puede contener hidromagnesita o hidroxicarbonato de magnesio en diferentes proporciones con un tamaño de partícula (diámetro medio de partícula) (d₅₀) de hasta 50 µm, preferentemente de hasta 10 µm. Como hidratos de sal pueden considerarse, por ejemplo, hidratos de sodio o hidratos de silicato de calcio, hidratos de sulfato de calcio aluminio y otros. Como carbonatos pueden considerarse, por ejemplo, carbonato de calcio, bicarbonato de calcio, carbonato de magnesio y otros.
- 50 MR2S tiene un contenido de Na₂O-soluble de hasta 0,03 por ciento de peso, preferiblemente de 0,003 – 0,03 por ciento de peso.
- 55 MR2 tiene un tamaño de grano de 0,5 a 50 µm, preferentemente de 0,5 a 10 µm. También se describe el uso del retardador de llama antes descrito como un retardador de llama para sistemas de materiales combustibles, materiales de construcción combustibles, plásticos, caucho, materiales de madera aglomerada, o revestimiento de cables.
- 60 También se describe un proceso para la producción de sistemas de materiales a prueba de fuego que comprende las etapas:
- 65 a. puesta a disposición de un material combustible,
 b. mezcla o recubrimiento del material combustible con el retardador de llama, y a través de eso
 c. La obtención de un sistema de materiales a prueba de fuego.

La composición mineral del retardador de llama, como está estipulado en la etapa b, puede ser de grano fino, y puede preferiblemente tener un diámetro medio de partícula (d50) de 0,5 – 10 µm, 0,5-9, 0,5-8, 0,5-7, 0,5-6, 0,5-5, 0,5-4, 0,5-3, 0,5-2, 0,5-1, 1-9, 2-9, 3-9, 4-9, 5-9, 6-9, 7-9, 8-9 µm. Cualquier rango que se cree a partir de combinaciones de estos rangos limítrofes queda aquí presentado.

El agente retardador de llama puede ser tratado físicamente antes de la mezcla o recubrimiento como está estipulado en la etapa b, especialmente puede ser molido. El Molido puede servir para reducir al agente retardador de llama a cualquier tamaño de grano deseado. El tamaño de grano logrado puede tomar cualquier valor entre 0-10 µm. Si se tratase de MR2S con un tamaño de grano > 10 µm, puede ser empleado en aplicaciones específicas sin ser molido un MR2S con un tamaño de grano > 10 µm.

Más aún, el agente retardador de llama puede ser mejorado con sustancias, a través de un recubrimiento o tratamiento de la superficie, para aumentar la compatibilidad del agente retardador de llama con un sistema de materiales combustibles como el aquí descrito, especialmente un polímero o una matriz polimérica.

Para el recubrimiento de la superficie del agente retardador de llama pueden ser utilizados sistemas de acoplamiento modernos convencionales, específicamente silanos, ácidos grasos y plastificantes utilizados. Esto facilita principalmente su procesamiento / incorporación, especialmente en matrices poliméricas, siendo estas elastómeros, durómeros o termoplásticos. Además, permite la influencia dirigida del perfil de propiedades del sistema de AFM de la invención en referencia a las combinaciones deseadas de los perfiles de propiedades. Puede ser el MR2S sólo o su combinación con los nuevos agentes sinérgicos tales como nanoarcillas, y supresores del efecto "After-Glow" (boratos de zinc y derivados de ácido bórico, zinc-estannato de zinc / hidroxiestannato de zinc) así como otros AFM no halogenados y finalmente modificados en su superficie. Alternativamente pueden utilizarse mezclas de MR2S con el sinergista en forma de "Master Batch".

Mediante el recubrimiento de la superficie solo y/o en combinación, especialmente con nanoarcillas (Cloisites de SCP Inc., Gonzales, Texas, Estados Unidos) se puede lograr que la ceniza obtenida en caso de fuego sea polimórfica, tenga consistencia vítrea y mantenga una considerable elasticidad residual.

Ejemplos

Se han realizado estudios preliminares, con el fin de determinar la influencia de los RS rehidratadas y modificados en las propiedades frente al fuego y propiedades mecánicas de diferentes plásticos. El objetivo de los experimentos fue determinar si los comúnmente utilizados ATH y MDH pueden ser parcial y / o totalmente sustituidos por MR2S.

Los experimentos se realizaron en dos plásticos polares (PVC y acetato de vinilo de etileno (EVA)), y en dos polímeros no polares (PE y PP). Cada caso en comparación con ATH pura y MDH respectivamente.

Los ejemplos sirven para la orientación e ilustración, más no son de carácter limitativo, mientras que el alcance de protección, conferido por la patente, es definido únicamente por las reivindicaciones.

Ejemplo 1 PVC

Se utilizaron como materiales de partida Estándar PVC-U para perfiles de ventanas Martinal OL 104 / / LEO (de Albemarle, Bergheim) componente ATH como sustancia de comparación con el MR2S (prueba de control). MR2S como retardador de llama inorgánica, con la siguiente composición:

Fe ₂ O ₃	33,12 % (relación hidróxido/óxido 6, 3 a 1)
Al ₂ O ₃	25,68 % (relación hidróxido/óxido 4, 2 a 0,9)
SiO ₂	11,16 %
TiO ₂	7,55 %
CaO	3,20 %
Na ₂ O	0,03 %

En primer lugar se produjo "Dryblend" en un recipiente mezclador (CM 80, Mixaco). A partir de los "Dryblends" se produjeron los perfiles con un extrusor contra-rotativo de doble husillo del tipo DS 7,22 de la empresa Weber Maschinenfabrik. La temperatura de extrusión se mantuvo entre 180 ° C y 190 ° C. A partir de los perfiles fueron elaboradas muestras para los ensayos de tracción (DIN EN ISO 527, Tipo 1 B) y las pruebas de reacción al fuego (DIN 4102, Método B).

Se prepararon las siguientes formulaciones:

PVC-U formulación para perfiles de ventanas con 4 % de agente ignífugo anorgánico.

Composición del agente ignífugo inorgánico

5	100 % ATH	0 % AFM	(Muestra de control), AFM es igual a MR2S
	80 % ATH	20 % AFM	(Muestra 1)
	50 % ATH	50 % AFM	(Muestra 2)
	20 % ATH	80 % AFM	(Muestra 3)
	0 % ATH	100 % AFM	(Muestra 4)

10

Se realizaron las siguientes pruebas:

Ensayo de tracción [MPa] DIN EN ISO 527

15	44,18 ± 1,37	Muestra de control
	46,67 ± 0,28	Muestra 1
	45,67 ± 0,28	Muestra 2
	45,40 ± 0,32	Muestra 3
	48,51 ± 3,16	Muestra 4

20 Módulo de Elasticidad [MPa] DIN EN ISO 527

25	2923 ± 226	Muestra de control
	3068 ± 164	Muestra 1
	2991 ± 97	Muestra 2
	2983 ± 36	Muestra 3
	2952 ± 99	Muestra 4

Reacción al Fuego DIN 4102, Método B

30 Para comprobar la reacción al fuego se sometieron las muestras a una prueba de fuego (método B según DIN 4102). Durante la prueba, se evaluó el encendido de los bordes de la muestra, la velocidad de combustión y la ardiente caída y goteo de las partículas del material de construcción.

35 Durante la prueba de fuego, la punta de la flama no alcanzó, en ninguna de las preparaciones, la marca límite del cuerpo ardiente de prueba. El cuerpo ardiente de prueba se extinguió previamente por si mismo. Por consiguiente, pertenecen todas las pruebas a la clase de inflamabilidad K1.

40 Por la sustitución parcial o completa de ATH por AFM se mantienen sin cambios el comportamiento al fuego según la norma DIN 4102 el método B.

Ejemplo 2 EVA

45 En la preparación de las formulaciones EVA se utilizó como máquina de agravo una ZSE 27 Mxx. El perfil de temperatura quedo entre 145 ° C y 160 ° C. Para la producción del granulado se utilizó una granceadora de filamentos. Durante el agravo se determinó que el AFM tiene una viscosidad notoriamente superior a la del ATH, lo cual facilita claramente la preparación y la dispersión. A partir de los compuestos de EVA se moldearon por inyección especimenes para el ensayo de tracción por impacto (DIN EN ISO 8256), ensayo de tracción (DIN ISO 527) y la prueba de oxígeno (LOI, según DIN ISO 4589-2).

50 Materiales de partida

EVA con 1,2 % adhesivo y 0,4% de estabilizador
Martinal OL 104/LEO (componente ATH)
MR2S como un retardante de llama inorgánico (AFM)

55

Formulaciones

EVA con 60 % de agente ignífugo.

60 Composición del agente ignífugo

65	100 % ATH	0 % AFM	Muestra de control
	66,7 % ATH	33,3 % AFM	Muestra 1
	50 % ATH	50 % AFM	Muestra 2
	33,3 % ATH	66,7 % AFM	Muestra 3

Se realizaron las siguientes pruebas:

Ensayo de tracción [MPa] DIN EN ISO 527

5	6,16 ± 0,05	Muestra de control
	6,17 ± 0,05	Muestra 1
	6,29 ± 0,05	Muestra 2
	6,42 ± 0,05	Muestra 3

10 Módulo de Elasticidad [MPa] DIN EN ISO 527

	93 ± 2	Muestra de control
	88 ± 2	Muestra 1
	87 ± 3	Muestra 2
15	90 ± 2	Muestra 3

Elongación de ruptura [%] DIN EN ISO 527

	120,57 ± 13,83	Muestra de control
	96,30 ± 6,01	Muestra 1
20	108,27 ± 8,69	Muestra 2
	117,51 ± 4,92	Muestra 3

Resistencia al impacto [KJ/m²] DIN EN ISO 8256

	139,27 ± 4,83	Muestra de control
25	139,78 ± 4,18	Muestra 1
	138,27 ± 5,66	Muestra 2
	149,00 ± 8,33	Muestra 3

Reacción al Fuego

30 Índice de oxígeno [%] según la norma DIN EN ISO 4589-2

	36,3 ± 0,10	Muestra de control
	32,1 ± 0,4	Muestra 1
	30,1 ± 0,7	Muestra 2
35	30,0 ± 0,1	Muestra 3

Ejemplo 3 PE

40 Las formulaciones a base de PE fueron plastificadas y homogenizadas en una ZSE 18 HPE doble husillo de rotación conjunta. Las temperaturas en el mezclador se mantuvieron entre 190 ° C y 220 ° C. A partir de los compuestos de PE, fueron producidas por inyección las muestras para el ensayo de tracción (DIN EN ISO 527, Tipo 1 B), para el ensayo de impacto (DIN EN ISO 179), y para la prueba de combustibilidad (UL 94).

Materiales de partida:

45 PE de magnesio 7287/Brenntag, hidróxido de magnesio químicamente puro (componente-MDH muestra de control)
MR2S como un agente ignífugo inorgánico (AFM)

50 Formulaciones

PE con 50% de agente ignífugo

Composición del agente ignífugo:

55	100 % MDH	0 % AFM	Muestra de control
	70 % MDH	30 % AFM	Muestra 1
	50 % MDH	50 % AFM	Muestra 2
60	30 % MDH	70 % AFM	Muestra 3

Se realizaron las siguientes pruebas:

Resistencia a la tracción [MPa] DIN EN ISO 527

65	25,49 ± 0,28	Muestra de control
	25,41 ± 0,20	Muestra 1
	25,51 ± 0,13	Muestra 2

25,81 ± 0,14 Muestra 3

Módulo de Elasticidad [MPa] DIN EN ISO 527

5 2755 ± 102 Muestra de control
 2457 ± 113 Muestra 1
 2521 ± 60 Muestra 2
 2632 ± 116 Muestra 3

Elongación de ruptura [%] DIN EN ISO 527

10 1,99 ± 0,27 Muestra de control
 1,82 ± 0,16 Muestra 1
 1,87 ± 0,18 Muestra 2
 3,09 ± 0,30 Muestra 3

Tenacidad (Charpy) [KJ/m²] DIN EN ISO 179

20 6,85 ± 0,85 Muestra de control
 6,28 ± 0,54 Muestra 1
 5,94 ± 0,33 Muestra 2
 7,53 ± 0,34 Muestra 3

Combustibilidad [mm / min] UL 94 prueba horizontal

25 13,8 ± 0,25 Muestra de control
 12,8 ± 0,22 Muestra 1
 13,7 ± 0,33 Muestra 2
 16,3 ± 0,34 Muestra 3

30 **Ejemplo 4 PP**

Las formulaciones a base de PP fueron plastificadas y homogenizadas en una extrusora ZSE 18 HPE de doble husillo de rotación conjunta. Las temperaturas en el mezclador se mantuvieron entre 190 ° C y 220 ° C. A partir de los compuestos de PP, fueron producidas en moldeo por inyección las muestras para el ensayo de tracción (DIN EN ISO 527, Tipo 1 B), para el ensayo de impacto (DIN EN ISO 179), y para la prueba de combustibilidad (UL 94).

Materiales de partida:

40 PP Magnesia 7287/Brenntag, hidróxido de magnesio químicamente puro (componente -MDH muestra de control) MR2S como un agente ignífugo inorgánico (AFM)

Formulaciones

45 PP con 50% de agente ignífugo

Composición del agente ignífugo:

50 100 % MDH 0 % AFM Muestra de control
 70 % MDH 30 % AFM Muestra 1
 50 % MDH 50 % AFM Muestra 2
 30 % MDH 70 % AFM Muestra 3

Se realizaron las siguientes pruebas:

Resistencia a la tracción [MPa] DIN EN ISO 527

55 27,29 ± 0,20 Muestra de control
 28,17 ± 0,10 Muestra 1
 28,43 ± 0,10 Muestra 2
 60 29,38 ± 0,83 Muestra 3

Módulo de Elasticidad [MPa] DIN EN ISO 527

65 3893 ± 112 Muestra de control
 3886 ± 109 Muestra 1
 3606 ± 100 Muestra 2

3695 ± 116 Muestra 3

Elongación de ruptura [%] DIN EN ISO 527

5 1,34 ± 0,09 Muestra de control
 1,35 ± 0,09 Muestra 1
 1,47 ± 0,12 Muestra 2
 1,43 ± 0,11 Muestra 3

10 Tenacidad (Charpy) [KJ/m²] DIN EN ISO 179

12,77 ± 0,70 Muestra de control
 11,18 ± 0,60 Muestra 1
 11,01 ± 0,84 Muestra 2
 10,92 ± 0,99 Muestra 3

15 Combustibilidad [mm / min] UL 94 prueba horizontal

11,5 ± 0,32 Muestra de control
 12,2 ± 0,29 Muestra 1
 20 12,7 ± 0,16 Muestra 2
 14,4 ± 0,04 Muestra 3

Discusión

25 Todas las formulaciones cumplen con la norma DIN 4102, Método B o el test horizontal según UL 94 (requisito: velocidad de combustión es <40 mm / min). Las velocidades de incendio medidas están significativamente por debajo de los valores requeridos.

30 Con los experimentos preliminares de PVC, EVA, PE y compuestos de PP queda por lo tanto demostrado en el sentido de la presente invención que, el lodo rojo modificado y rehidratado (MR2S), que en los experimentos se utilizó sin ningún tipo de tratamiento adicional (por ejemplo, revestimiento de la superficie con silano de vinilo), tanto en términos de su reacción al fuego en comparación con ATH y MDH como en relación a las propiedades mecánicas alcanzadas en comparación con ATH y MDH, logra resultados comparables, por lo que puede ser utilizado exitosamente.

35 En cuanto al efecto retardante de la llama de MR2S, no es importante que contribución aportan los componentes individuales endotérmicamente reactivos del MR2S tales como goetita, gibbsita, bohemitita u otros ni en que intervalos de temperatura actúan y si, por ejemplo, se producen efectos sinérgicos entre sí. Lo único importante es el hecho de que la suma de las contribuciones de todas las sustancias endotérmicamente reactivas contenidas en el MR2 logren un efecto retardante de llama comparable al del ATH y MDH.

40 Decisivo para el efecto de retardo de la llama es el efecto endotérmico de las sustancias retardantes de la llama, que resulta de la liberación de agua y la evaporación de agua. La medida es la entalpía endotérmica, que se mide en J / g.

45 La entalpía endotérmica puede ser medida por termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y por mediciones dinámicas del calorímetro diferencial de barrido (DSC).

50 Mediciones preliminares confirman que el RS como se genera durante el proceso Bayer, sólo demuestra una entalpía endotérmica pequeña con enormes fluctuaciones, el RS modificado y rehidratado (MR2S) en cambio demuestra una entalpía endotérmica claramente más alta y con menores fluctuaciones, ya que a través de la rehidratación los óxidos de hierro y aluminio se transformaron de nuevo en hidróxidos / oxihidrato, que reaccionan por si mismos endotérmicamente. A partir del MR2S pueden ser producidos AFM uniformes, particularmente adaptados al respectivo sistema de materiales.

55 Experimentos preliminares con MR2S así como AFM compararon el comportamiento al fuego y las propiedades mecánicas del sistema de materiales con el ATH y MDH así como AFM. Los resultados muestran que MR2S logra resultados comparables a los del ATH y MDH. Y como el MR2S desarrolla su entalpía endotérmica entre 180 ° C y 350 ° C, puede reemplazar parcial o completamente al ATH o al MDH. Comparado con el RS, es el MR2S, que se origina del mismo y es modificado, y especialmente rehidratado, tanto química como mineralógicamente y en su comportamiento endotérmico, una sustancia completamente diferente. A diferencia del RS, es el MR2S comparable al ATH y MDH así como con AFM. Con las mediciones con el difractor de rayos X de polvos DTA, DSC y TG se puede mostrar que la modificación, en particular, la rehidratación ha desplazado la relación de hidróxidos / oxihidratos a óxidos, a favor de los hidróxidos / oxihidratos, que equivale a una entalpía endotérmica superior. De gran importancia es la relación entre la entalpía endotérmica específica medida en J / g, y el grado de relleno aplicada según el sistema de materiales. La endotermia de la gibbsita es de

- 5 aproximadamente 1,000 J / g de la boehmita de aproximadamente 500 J / g y de aproximadamente 260 J en la goetita / g. Sin embargo, teniendo en cuenta su densidad gibbsita ($\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$), boehmita ($\rho = 2,98 \text{ g/cm}^3$) y goethita ($\rho = 4,17 \text{ g/cm}^3$) con referencia al volumen utilizado, se asemeja el efecto endotérmico de los tres principales componentes endotérmicamente reactivos del MR2S. La Goethita proporciona entonces una gran contribución.
- 10 La entalpía endotérmica específica "x" del grado de relleno es el "paquete", que hace retardar la llama. Cuanto mayor es la entalpía endotérmica específica, menor puede ser el grado de relleno, lo cual tanto por razones económicas como por razones de propiedades mecánicas del sistema de materiales debe ser importante. Las propiedades mecánicas del sistema de materiales son menos alteradas mientras más bajo sea el grado de relleno.
- 15 Durante la adición térmica del MR2S no se liberan gases tóxicos o corrosivos.
- 20 Las propiedades mecánicas, medidas durante los experimentos, de los compuestos producidos con MR2S, se asemejan a las de los compuestos producidos utilizando ATH o MDH. Los tratamientos de superficie de sustancias retardantes de la llama, por ejemplo, con silanos, ácidos grasos o plastificantes, favorecen la compatibilidad del relleno con la matriz polimérica y mejora así las propiedades mecánicas del compuesto. Los mismos tratamientos de superficie, aplicados al ATH y el MDH, pueden, de igual forma, ser aplicados al MR2S y conllevar a la optimización de sus propiedades.
- 25 Además, el tamaño de partícula y distribución del grano del AFM empleado juega un papel importante para las propiedades del compuesto. Actualmente los productos en el mercado basados en ATH y el MDH son posicionados selectivamente tomando en consideración el tamaño de partícula y la distribución del grano. Por ejemplo, mientras que el ATH puede ser producido mediante reacciones de precipitación finas, el MRS2, debido a su insolubilidad en agua, tiene que ser sometido a un proceso de molido microscópico y de cernido. Ventajoso es el hecho de que el RS y el MRS2 se presentan como partículas muy finas.
- 30 La estabilidad térmica de productos-ATH va hasta los 225 ° C, los productos -MDH- hasta los 340 ° C. Por lo tanto, en la práctica, por lo general se emplean en el caso de temperaturas de procesamiento de <200 ° C productos-ATH y en el caso de temperaturas de procesamiento de > 200 ° C se emplean productos-MDH. El MR2S, de acuerdo con la invención, puede ser utilizado en el caso de temperaturas de procesamiento de <200 ° C y > 200 ° C.
- 35 AFM basados en ATH, MDH y MR2S, de acuerdo con la invención, consiguen aplicación particularmente en polímeros, pero también otros sistemas de materiales combustibles:
- 40 Ejemplos de polímeros incluyen: dispersiones acrílicas, resinas acrílicas, elastómeros, resinas de epoxi, dispersiones de látex, resinas de melamina, PA, PE, copolímeros de PE, copolímeros de PE, termoplásticos, copolímeros reticulados de PE, resinas de fenol, resinas de poliéster (UP), poliuretano, PP, PVC, plastisoles de PVC, TPU, resinas de éster de vinilo, entre otros. Ejemplos para la aplicación son: lonas, revestimiento para el revés de alfombras, recubrimientos de pisos, tejas, bandas transportadoras, cables, un perfiles, un tubos, planchas de aglomerado, moldeos por inyección, laminados, placas para circuitos, mangueras, resinas coladas, espumas u mucho otros.
- 45 Con la presente invención, a través de reacciones químicas tales como la rehidratación u otras modificaciones del RS, creado durante el proceso Bayer por el método autoclave o el método de digestión tubo, es posible, la creación de una nueva sustancia, el MR2S. Que puede ser utilizado en sistemas de materiales de todo tipo, como un retardador de llama no-halogenado, inorgánico y no-tóxico. Debido a la alta gama de temperaturas en las cuales el MR2S reacciona, puede este sustituir parcial o totalmente al ATH y/o al MDH.
- 50

REIVINDICACIONES

- 5 **1** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) con una composición mineral de
- 10 a 50 por ciento de peso de compuestos de hierro,
 - 12 a 35 por ciento de peso de compuestos de aluminio,
 - 5 a 17 por ciento de peso de compuestos de silicio,,
 - 2 a 21 por ciento de peso de TiO_2
- 10 - 0,5 a 6 por ciento de peso de compuestos de calcio,
- 15 En donde los compuestos de hierro presentan un porcentaje de hidróxidos y un porcentaje de oxihidratos mayor / igual a 50 por ciento de peso, preferiblemente mayor / igual a 80 por ciento de peso en relación con el contenido de óxidos en los compuestos de hierro, y en donde los compuestos de aluminio presentan un porcentaje de hidróxidos y un porcentaje de oxihidratos mayor / igual a 50 por ciento de peso, preferiblemente mayor / igual a 80 por ciento de peso en relación con el contenido de óxidos en los compuestos de aluminio.
- 20 **2** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por contener un porcentaje de Na_2O soluble menor que 0,03 por ciento de peso.
- 25 **3** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por presentar un tamaño medio de partícula (d 50) menor o igual a 50 μm , preferiblemente entre 0,5 y 10 μm .
- 30 **4** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por presentar una humedad residual menor o igual a 0,4 por ciento en peso.
- 35 **5** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la superficie del barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) se somete a un tratamiento con por lo menos una sustancia, para mejorar la compatibilidad entre el barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) y una matriz polimérica donde tal sustancia contiene silanos, derivados de ácidos grasos, plastificantes, ácido bórico y sus sales metálicas, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc o combinaciones de los mismos.
- 40 **6** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la superficie del agente ignífugo inorgánico se recubre con sustancias como nanoarcillas, para mejorar el acristalamiento de las cenizas, efecto que ya ocurre en el MR2S gracias a sus elementos de tipo arcilloso.
- 45 **7** – Agente ignífugo inorgánico no-halogenado a base de barro rojo modificado y rehidratado (MR2S) de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde otro agente ignífugo adicional se incorpora a la mezcla en una proporción de 0 a 70 por ciento de peso, donde el otro agente ignífugo adicional es una sustancia endotermicamente reactiva, 9, donde la sustancia endotermicamente reactiva es ATH, gibbsita, boehmita, MDH, goethita o una mezcla de éstas.
- 50 **8** – Sistema de materiales a prueba de fuego que está comprendido por un material combustible y un agente ignífugo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 55 **9** – Sistema de materiales de acuerdo a la reivindicación 8, caracterizado porque el sistema de materiales son elementos de construcción, productos plásticos, productos de caucho, madera aglomerada, o revestimientos de cables.
- 60 **10** – Sistema de materiales de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, caracterizado porque el sistema de materiales contiene al retardador de llama en una proporción de 3 a 95 por ciento de peso.
- 65 **11** – Sistema de materiales de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el agente ignífugo contiene la composición mineral en una proporción de 30-100 por ciento de peso, y el restante de 0-70 por ciento de peso contiene respectivamente la composición de otro retardador de llama, donde el otro retardador de llama contiene una sustancia inorgánica, no-tóxica endotermicamente reactiva y / o donde la composición de otro retardador de llama comprende en particular hidratos de sal, hidróxidos y carbonatos.
- 12** – Uso del agente ignífugo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como retardador de llama para sistemas de materiales combustibles, materiales inflamables de construcción, productos plásticos, productos de caucho, madera aglomerada, o revestimientos de cables.

13 – Proceso para la producción de sistemas de materiales a prueba de fuego, que comprende las etapas:

- 5
- a) puesta a disposición de un material combustible,
 - b) mezcla o recubrimiento del material combustible con el agente ignífugo de las anteriores reivindicaciones, y a través de eso
 - c) obtención de un sistema de materiales a prueba de fuego.

10

14 – Proceso de acuerdo a la reivindicación 13, caracterizado porque antes de la mezcla o recubrimiento estipulado en la etapa b, el agente ignífugo es tratado físicamente, especialmente sea molido preferiblemente junto con los elementos sinérgicos de acuerdo con la invención, como las nanoarcillas, derivados de ácido bórico, estannato de zinc/ hidroxiestannato de zinc, donde en caso de su uso en sistemas elastómeros y termoplásticos con el sistema de agentes ignífugos de acuerdo a esta invención, en particular en la forma de master batches (concentrados), son añadidos en granulado durante el procesamiento.

15

15 – Proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, caracterizado porque en la etapa b el nombrado agente ignífugo es sometido a un recubrimiento de superficie con sustancias que evitan el efecto combustión sin llama, y / o porque para el recubrimiento de la superficie del agente ignífugo, para mejora y controlar la protección antillama así como las características de procesamiento, se utilizan los llamados materiales de recubrimiento como, en particular, silanos, derivados de ácidos grasos, combinaciones de los mismos y los plastificantes, así como también las nanoarcillas, ácido bórico y sus sales metálicas, el estannato de zinc, el hidroestannato de zinc y sus combinaciones.

20

25

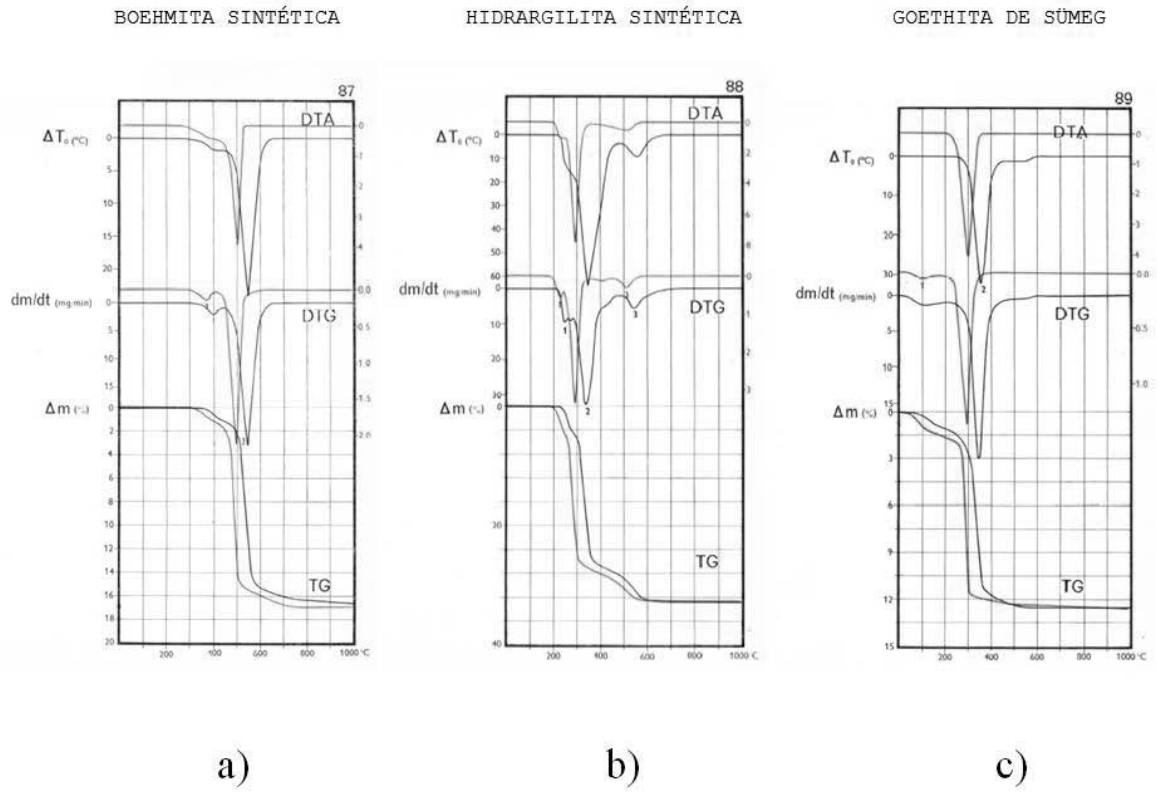


Fig. 1

Módulo TG/DTA
 Nombre de los datos: Autoclave digestion.gew-01
 Fecha de la medición: 18/01/2011
 Nombre de la muestra: RM Autoclave digestion
 Peso de la muestra: 26.616 mg

Programa de Temp.

	Cel	Cel	Cel/min	min	s
1*	20	650	5	0	1.0

Comentario

Registro de Operador:
 300 ml/min.

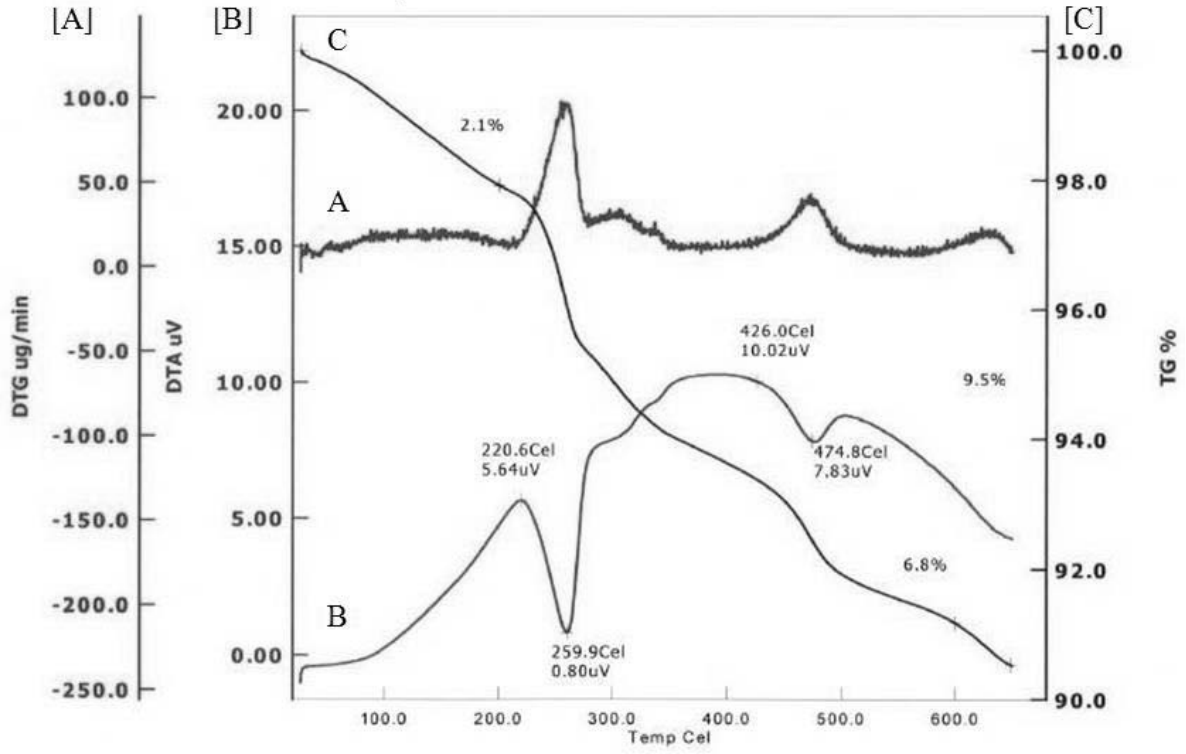


Fig. 2

Módulo TG/DTA
 Nombre de los datos: Autoclave digestion.gew-01
 Fecha de la medición: 19/01/2011
 Nombre de la muestra: RM Tubo Digestion
 Peso de la muestra: 24.657 mg

Programa de Temp.

	Cel	Cel	Cel/min	min	s
1*	20	650	5	0	1.0

Comentario

Registro de Operador:
 300 ml/min.

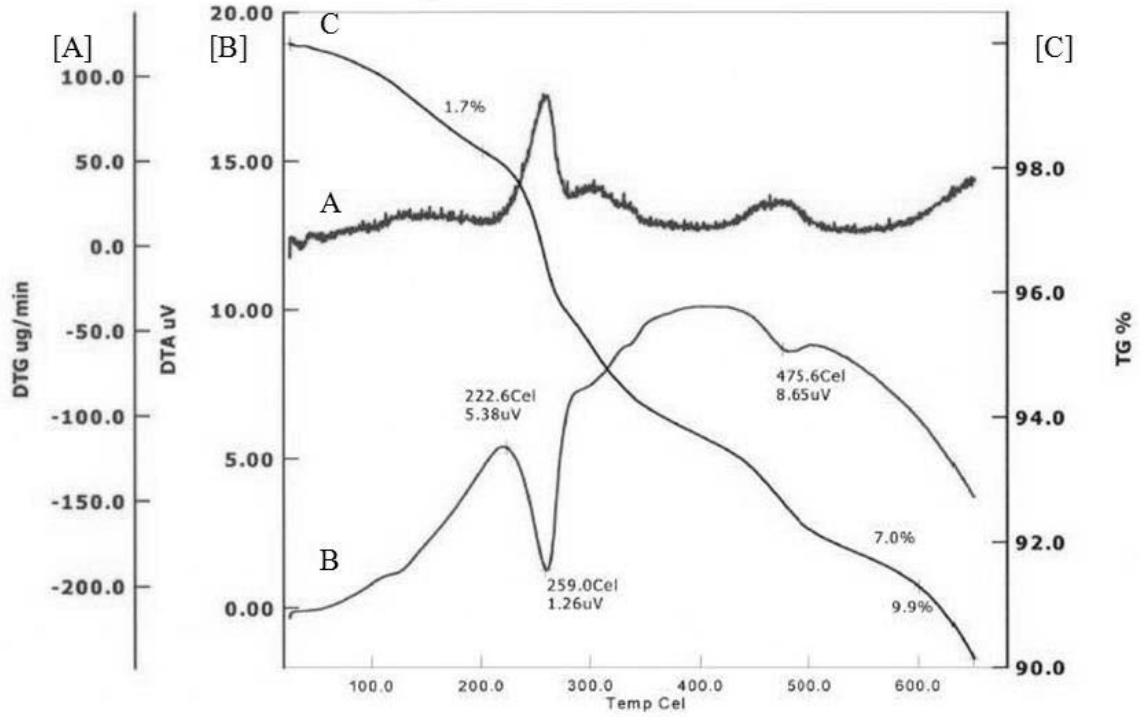


Fig. 3

Módulo TG/DTA

Nombre de los datos: Autoclave digestion -01

Fecha de la medición: 19/01/2011

Nombre de la muestra: RM Autoclave digestion gris

Peso de la muestra: 17.037 mg

Programa de Temp.

	Cel	Cel	Cel/min	min	s
1*	20	650	5	0	1.0

Comentario

Registro de Operador:
300 ml/min.

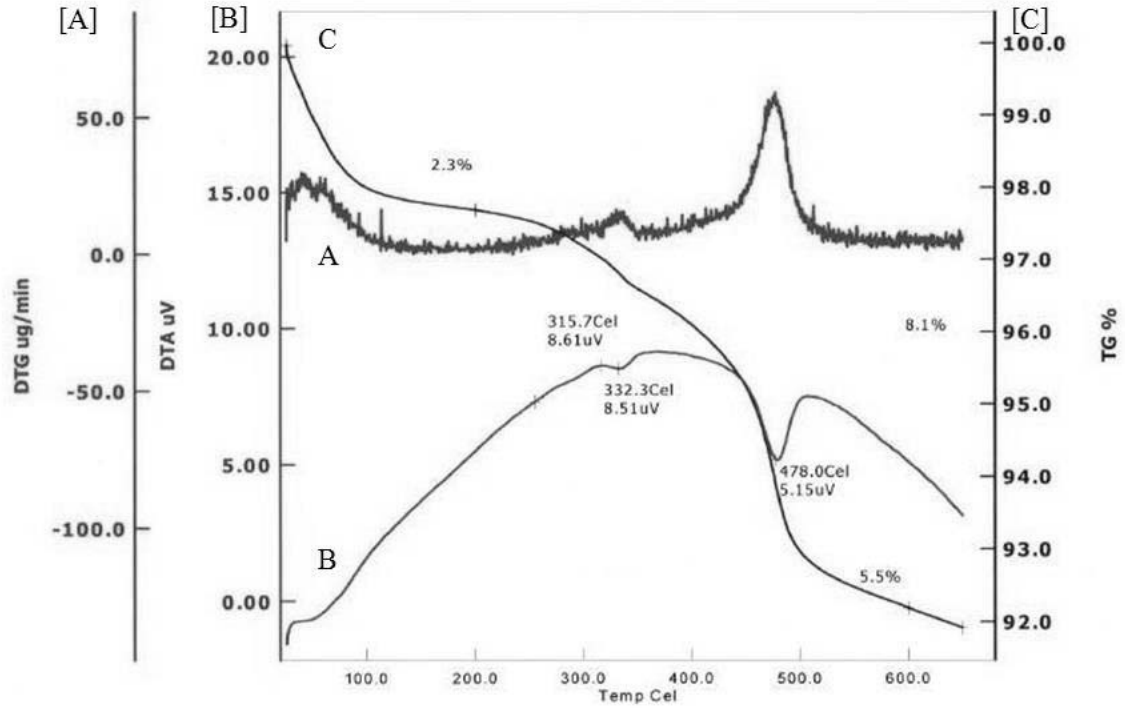


Fig. 4

Módulo TG/DTA
 Nombre de los datos: Tubo Digestion 01
 Fecha de la medición: 18/01/2011
 Nombre de la muestra: RM Tubo Digestion
 Peso de la muestra: 14.055 mg

Programa de Temp.

	Cel	Cel	Cel/min	min	s
1*	20	650	5	0	1.0

Comentario
 Registro de Operador:
 300 ml/min.

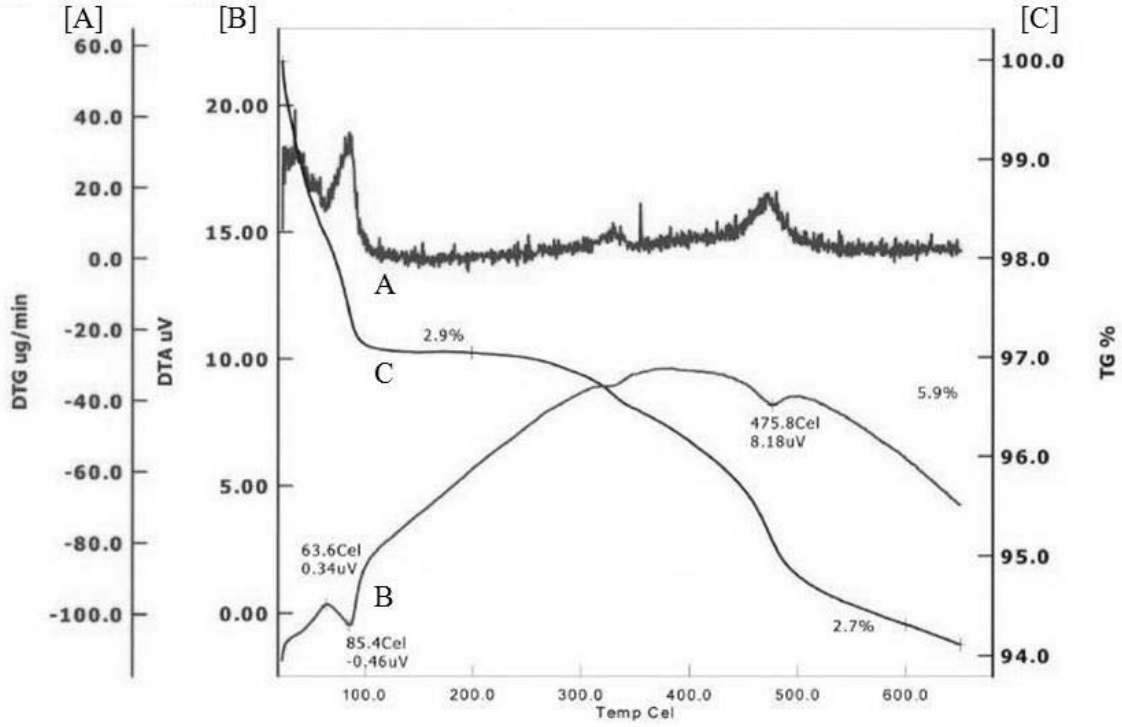


Fig. 5

Módulo	TG/DTA	Programa de Temp.	Comentario
Nombre de los datos:	Autoclave digestion pH10-01	Cel Cel Cel/min min s	Registro de Operador:
Fecha de la medición:	19/01/2011	1* 20 650 5 0 1.0	300 ml/min.
Nombre de la muestra:	RM Autoclave digestion pH=10,9		
Peso de la muestra:	36.368 mg		

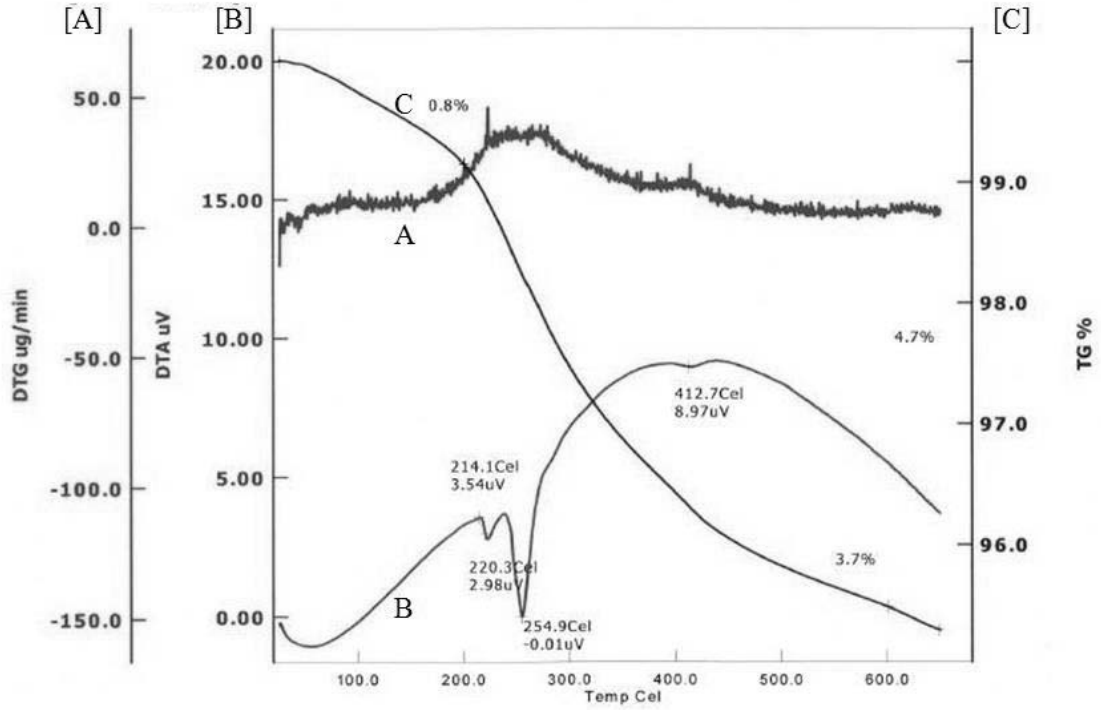


Fig. 6

Módulo TG/DTA
 Nombre de los datos: Autoclave digestion ph11-01
 Fecha de la medición: 17/01/2011
 Nombre de la muestra: RM Tubo digestion pH011,1
 Peso de la muestra: 22.346 mg.

Programa de Temp.				
Cel	Cel	Cel/min	min	s
1*	20	650	5	0 1.0

Comentario
 Registro de Operador:
 300 ml/min.

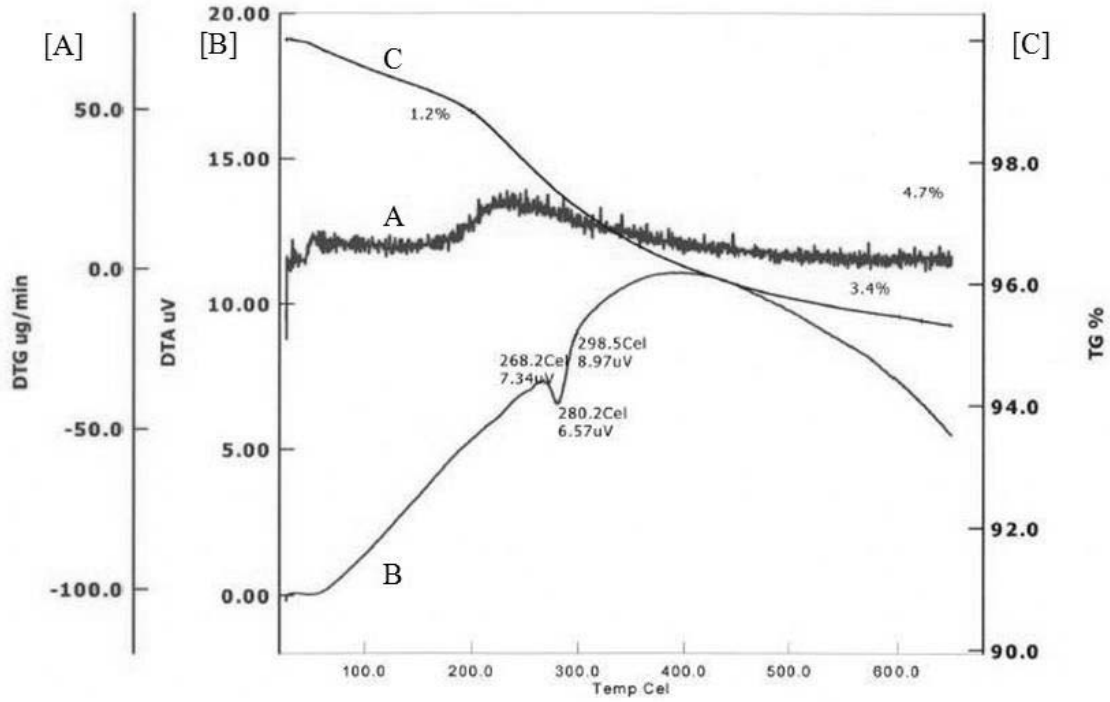


Fig. 7

Módulo	TG/DTA	Programa de Temp.	Comentario		
Nombre de los datos:			Operator: Mossig		
Fecha de la medición:			Argon 300 mL/min		
26/01/2011			PT-Tiegel		
Nombre de la muestra:	1*	20 650 5 0 1.0	5C/min		
Bayoxide E, para obtener SLEA 99163			Ref. Goethit		
Peso de la muestra: 9,485 mg					
Nombre de referencia Leertiegel					
Peso de referencia: 0.000 mg					

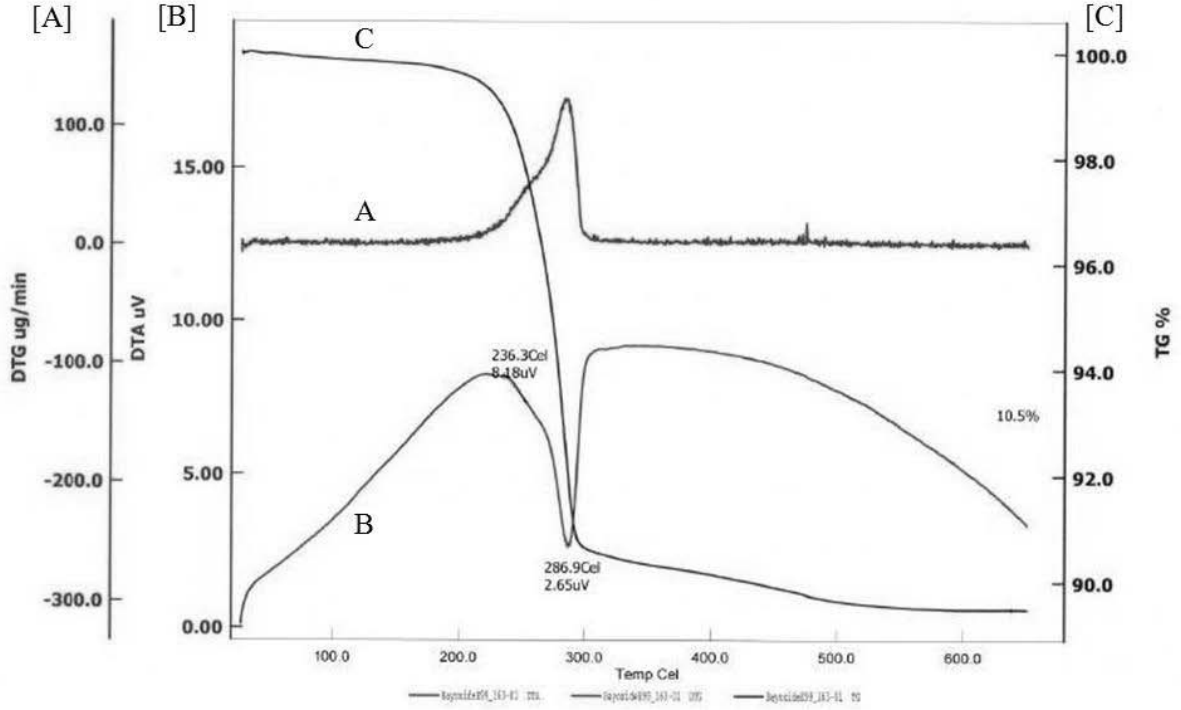


Fig. 8