

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 590**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2014 PCT/DE2014/000013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114283**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2014 E 14737138 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2948502**

54 Título: **Lodo rojo carbonatado modificado**

30 Prioridad:
22.01.2013 DE 102013001520

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2018

73 Titular/es:
**FLUORCHEMIE GMBH FRANKFURT (100.0%)
Brünnigstrasse 50
65296 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:
ROCKTÄSCHEL, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:
AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 660 590 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**Lodo rojo carbonatado modificado****5 Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a un lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) que puede ser utilizado como retardador de llama en la gama de altas temperaturas, así como a un lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado, que puede utilizarse como agente ignífugo tanto en un rango de bajas temperaturas como en el rango de altas temperaturas, y al uso del mismo.

Antecedentes de la invención

Es conocido que el lodo rojo se produce como producto de desecho en el proceso Bayer para la extracción de hidróxido de aluminio (ATH) de la bauxita. En la siguiente descripción, por lodo rojo (RM) se entenderá el residuo del proceso Bayer que se produce durante la extracción de ATH de la bauxita.

El lodo rojo (RM), que en cierta medida se puede representar como bauxita menos ATH, es una sustancia extremadamente heterogénea en lo que respecta a su composición química y mineralógica, a sus propiedades endotérmicas, su pH, etc. La causa de esta heterogeneidad radica a veces en la distinta composición de las bauxitas utilizadas, pero sobre todo en si el proceso tiene lugar por digestión en autoclave o por digestión en tubo. En el proceso en autoclave la digestión se lleva a cabo con un 30 a un 35% de una solución de sosa cáustica a temperaturas entre 170 y 180 °C de modo que se establece una presión de 6 a 8 bares. El proceso de digestión en tubo fue desarrollado para acortar el tiempo de reacción de 6-8 horas a menos de 1 hora, incrementando la temperatura hasta 270 °C. No obstante, a esta temperatura se establece una presión de vapor de agua de 60 bares en el extremo del reactor. Las elevadas temperaturas de la digestión en tubo influyen también en la composición del lodo rojo. Por ejemplo, en el sistema hidróxido/oxihidróxidos de hierro en el proceso de digestión en el tubo, el equilibrio está desplazado casi por completo hacia el hematites (Fe₂O₃). Dada la heterogeneidad del lodo rojo (RM) las posibilidades económicamente viables de su uso son limitadas, por lo que predominantemente debe ser eliminado como residuo en vertederos de residuos.

En la patente WO 2012/126487 A1 se describe un sistema denominado "retardador de llama con cero halógenos" (OHFR) basado en lodo rojo rehidratado modificado (MR2S), que es apropiado como sistema OHFR económico para aplicaciones técnicas en el campo de los hilos y cables o para aplicaciones en construcción y en el procesado de plásticos. Con ayuda del lodo rojo rehidratado modificado presentado en la patente WO 2012/126487 A1 puede conseguirse un efecto retardador de llama en el rango de temperaturas desde aproximadamente 200 °C a 350 °C. El efecto retardador de llama se produce debido a que los hidróxidos y los oxihidróxidos de aluminio y hierro - como por ejemplo la gibbsita y la boehmita o la goethita - que se producen durante la rehidratación del lodo rojo se descomponen en óxidos y agua. Dichos productos tienen aplicaciones, por ejemplo, en sistemas poliméricos tales como PVC o EVA (PE). Productos como ATH o APP utilizados hasta ahora en el mercado reaccionan entre 180 °C y 220 °C y son considerados productos de baja temperatura. Entre 220 °C y 340 °C se emplean productos tales como MDH y brucita que son considerados productos de alta temperatura. Los retardadores de llama (MR2S) producidos a partir de RM mediante rehidratación reaccionan entre aproximadamente 220 °C y 350 °C y por tanto, de acuerdo con la definición actualmente en uso, cubren tanto la gama de bajas temperaturas como la de altas temperaturas.

La patente CN 101 624 457 A presenta un polímero de PE que contiene como retardador de llama una combinación de lodo rojo y sinergistas. En este proceso se utiliza un lodo rojo convencional como el que se obtiene en un proceso Bayer que contiene SiO₂, CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ como componentes principales, triturado y secado a 80-100 °C.

Sunil K. Sharma y A. A. Ansari describen en Fire Technology, 38, 57-70, 2002, materiales plásticos que contienen óxidos convencionales de lodos rojos existentes y examinan el comportamiento de estos materiales plásticos frente al fuego.

Breve resumen de la invención

El objeto de la presente invención es modificar el lodo rojo de tal manera que se obtenga una sustancia utilizable comercialmente, más económica y con unas características reproducibles y una composición química definida.

Mediante la reducción del lodo rojo en un medio ácido es posible obtener, a partir de los compuestos de Fe (III) presentes en el lodo rojo, soluciones de sales de Fe (II) de las que puede precipitarse carbonato de hierro (II) (siderita) mediante adición, por ejemplo de NaHCO₃, Na₂CO₃ o CaCO₃. Sin ánimo de imponer ninguna teoría, los inventores asumen que mediante la recarbonatación del lodo rojo con formación de carbonato de hierro II

puede obtenerse un agente retardador de llama para altas temperaturas (HT) que presente su efecto endotérmico mediante su división en óxido y CO₂ hasta a temperaturas de más de 500 °C. Además de la reacción endotérmica, el CO₂ liberado actúa también como agente ignífugo.

- 5 Así pues, la presente invención hace referencia al lodo rojo carbonatado, modificado (MKRS-HT) con la composición mineral siguiente
- 10 a 50 % en peso de compuestos de hierro,
 - 12 a 35 % en peso de compuestos de aluminio,
 - 5 a 17 % en peso de compuestos de silicio,
 - 10 - 2 a 10 % en peso de dióxido de titanio,
 - 0,5 a 6 % en peso de compuestos de calcio, y
 - donde proceda, impurezas inevitables,
- caracterizado porque la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es de al menos 1.

15 Puesto que este producto se produce por carbonatación recibe el nombre de MKRS (lodo rojo carbonatado modificado, por sus siglas en inglés). Dado que puede utilizarse como retardador de llama de altas temperaturas se le añade el sufijo HT (siglas en inglés para altas temperaturas) y de ahí que su denominación sea MKRS-HT.

20 El lodo rojo carbonatado modificado puede ser, concretamente, un lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado en el que la relación en peso de carbonato de Fe (II) y la relación en peso de la suma de hidróxido de hierro y oxihidróxido de hierro con respecto a los óxidos de hierro es de al menos 1.

25 En este caso, además de hidróxidos/oxihidróxidos de hierro y de carbonato de Fe (II), preferiblemente están también presentes hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio que pueden producir, por ejemplo, una intensificación del efecto retardador de llama gracias a sus características endotérmicas. Además, las transformaciones de fase a distintos constituyentes del lodo rojo pueden tener lugar endotérmicamente. En general, en los compuestos poliméricos con productos OHFR de acuerdo con la invención, tienen lugar reacciones endotérmicas en un rango de temperaturas que va desde 180 °C hasta más de 500 °C. Adicionalmente, se libera CO₂, con efecto retardador de llama.

30 Se describe también un método para producir lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) que comprende los pasos siguientes:

- a) proporcionar lodo rojo,
- 35 b) reducir los compuestos de hierro (III) contenidos en el lodo rojo, en una solución ácida, a compuestos de hierro (II),
- c) adicionar un carbonato a la solución que contiene los compuestos de hierro (II) obtenida en el paso b), con lo que se forma carbonato de hierro (II) (siderita).

40 Además, se ha comprobado que el lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado, así como las mezclas del mismo poseen una densidad de aproximadamente 3,8 - 3,9 10³ kg/m³ y por tanto, próxima al BaSO₄ (barita), que posee una densidad de 4,43 10³ kg/m³. Por su peso específico, el BaSO₄ se utiliza entre otras cosas como relleno pesado en plásticos. De acuerdo con la invención, pueden utilizarse lodos rojos MR2S-LT o MKRS-HT o mezclas de estos en vez de barita.

45 Además el lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado, así como sus mezclas en combinación con una matriz de soporte presentan un efecto aislante acústico. Así pues, si los plásticos o por ejemplo, determinados materiales de construcción llevan estos productos, además del efecto retardador de llama, se dará también un efecto de aislamiento acústico. Este doble efecto posee un interés especial en la fabricación de automóviles y en la industria de la construcción. Los materiales de construcción pueden ser también productos minerales como pavimentos, hormigón, tableros de yeso, etc. en cuyo caso poseen un aislamiento acústico correspondiente.

Descripción detallada de la invención

55 Los términos "agente ignífugo", "agente retardador de llama", "retardador de llama" y "agentes OHFR" o también la abreviatura "FR" (del inglés: flame retardant - retardador de llama) se entenderán como sinónimos en la presente descripción. Dentro del contexto de la presente invención, estos términos se entenderá que incluyen, en particular, agentes ignífugos no tóxicos, libres de halógenos.

60 En la presente descripción por "rango de bajas temperaturas" se entenderá el rango de temperaturas entre 220 °C y 350 °C.

En la presente descripción por "rango de altas temperaturas" se entenderá el rango de temperaturas entre 350 °C y 500 °C.

El término "sistema de material ignífugo" se entenderá como un objeto en el que un material combustible se pone en contacto con un agente retardador de llama de modo que la inflamación de dicho material combustible en forma de fuego o de calor se evite o se retarde. En particular, el agente retardador de llama está asociado de manera permanente al material combustible, por ejemplo mediante homogeneización o mediante un recubrimiento.

Por "Materiales combustibles" o "materiales inflamables" se entenderá cualquier material combustible o inflamable, en particular polímeros e hidrocarburos no volátiles. Como ejemplos tenemos las dispersiones acrílicas, resinas acrílicas, elastómeros, resinas epoxi, dispersiones de látex, resinas de melamina, poliamida (PA), polietileno (PE), copolímeros de polietileno, copolímeros de PE termoplásticos, copolímeros de PE reticulados, resinas fenólicas, resinas de poliéster (UP), poliuretano, polipropileno (PP) cloruro de polivinilo (PVC), plastisoles de PVC, elastómeros termoplásticos como por ejemplo TPE, TPE, TPU, etc., resinas de ésteres vinílicos y asfalto. "Combustible" e "inflamable" se entenderá que son sinónimos en este contexto.

Por lodo rojo (RM) se entenderá el residuo del proceso Bayer que se produce durante la extracción de ATH de la bauxita. Puede encontrarse más información relativa al lodo rojo en WO 2012/126487 A1, cuya presentación se incorpora al presente documento como parte integral de esta solicitud. Por lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) se entenderá un producto que se obtiene a partir del lodo rojo (RM) por carbonatación y opcionalmente secado, triturado, adición de otras sustancias, recubrimiento de la superficie, etc. Por lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado se entenderá un producto que se obtiene a partir del lodo rojo (RM) por carbonatación y rehidratación y opcionalmente secado, triturado, adición de otras sustancias, recubrimiento de la superficie, etc.

La presente invención hace referencia al lodo rojo carbonatado, modificado (MKRS-HT) con una composición mineral de

- 10 a 50 % en peso de compuestos de hierro,
 - 12 a 35 % en peso de compuestos de aluminio,
 - 5 a 17 % en peso de compuestos de silicio,
 - 2 a 10 % en peso de dióxido de titanio,
 - 0,5 a 6 % en peso de compuestos de calcio, y
 - donde proceda, impurezas inevitables,
- caracterizado porque la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es de al menos 1.

En el lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 3, más preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 7, más preferiblemente al menos 9, más preferiblemente al menos 19. Para mayor claridad, si por ejemplo la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es de 19 y suponiendo que todos los compuestos de hierro están presentes bien en forma de carbonato de Fe (II) o en forma de óxidos de hierro, el 95% en peso de los compuestos de hierro están presentes como carbonato de Fe (II) y el 5% de los compuestos de hierro están presentes como óxidos de hierro.

El lodo rojo carbonatado modificado puede ser, en particular, un lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado (MKRS-HT/MR2S-NT) en el que la proporción en peso de carbonato de Fe (II) y la relación en peso de la suma de hidróxido de hierro y oxihidróxido de hierro con respecto a los óxidos de hierro es de al menos 1.

En el lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado la relación en peso de carbonato de Fe (II) y de hidróxido/oxihidróxidos de hierro con respecto a los óxidos de hierro es preferiblemente de al menos 1, más preferiblemente de al menos 2, más preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4, más preferiblemente de al menos 5, más preferiblemente de al menos 7, más preferiblemente de al menos 9, más preferiblemente de al menos 19.

Para mayor claridad, si por ejemplo la relación en peso del carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es 2 y la relación en peso de la suma de hidróxidos de hierro mas oxihidróxidos de hierro también es 2 y asumiendo que todos los compuestos de hierro están presentes bien como carbonato de Fe (II), hidróxido de hierro, oxihidróxidos de hierro o bien como óxidos de hierro, el 40% en peso de los compuestos de hierro están presentes como carbonato de Fe (II), el 40% en peso de los compuestos de hierro están presentes como hidróxido de hierro u oxihidróxido de hierro y el 20% en peso de los compuestos de hierro están presentes como óxidos de hierro.

En el lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado, además de hidróxidos/oxihidróxidos de hierro y de carbonato de Fe (II), preferiblemente están también presentes hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio que pueden

5 producir una intensificación adicional del efecto retardador de llama por sus características endotérmicas. En este caso, la relación en peso de hidróxido de aluminio y de oxihidróxido de aluminio con respecto al óxido de aluminio es referiblemente de al menos 1, más preferiblemente de al menos 1,5, más preferiblemente de al menos 2, más preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4, más preferiblemente de al menos 5, más preferiblemente de al menos 7, más preferiblemente de al menos 9, más preferiblemente de al menos 19.

10 A no ser que se indique explícitamente otra cosa, las afirmaciones siguientes son de aplicación tanto al lodo rojo carbonatado modificado (MKRS.HT) de la invención como al lodo rojo rehidratado (MKRS-HT/MR2S-NT) de la invención, los cuales, conjuntamente, se denominarán también simplemente "lodo rojo modificado".

La composición mineral del lodo rojo modificado comprende:

- 15 - 10 a 50 % en peso de compuestos de hierro,
- 12 a 35 % en peso de compuestos de aluminio,
- 5 a 17 % en peso de compuestos de silicio,
- 2 a 10 % en peso de dióxido de titanio,
- 0,5 a 6 % en peso de compuestos de calcio, y
- donde proceda, impurezas inevitables,

20 En este caso la composición mineral del lodo rojo modificado puede comprender de un 10 a un 45, de un 30 a un 50 o de un 20 a un 40 % en peso de compuestos de hierro.

25 En este caso la composición mineral puede comprender de un 12 a un 30, de un 20 a un 35 o de un 15 a un 25 % en peso de compuestos de aluminio.

En este caso la composición mineral puede comprender de un 5 a un 15, de un 8 a un 17 o de un 7 a un 16 % en peso de compuestos de silicio, en particular SiO₂.

30 En este caso la composición mineral puede comprender de un 4 a un 10, de un 2 a un 8 o de un 3 a un 9 % en peso de compuestos de dióxido de titanio (TiO₂).

En este caso la composición mineral puede comprender de un 1 a un 6, de un 0,5 a un 2,5 o de un 0,6 a un 1,5 % en peso de compuestos de calcio, en particular CaO.

35 En este caso, cada uno de los rangos anteriores se puede combinar.

40 "Impurezas inevitables" son todos aquellos constituyentes presentes como impurezas en los materiales de partida, por ejemplo, en la bauxita sometida a un proceso Bayer, o impurezas que se producen o se introducen en el producto debido a las tolerancias de fabricación. Debido en particular a la heterogeneidad del lodo rojo, ya mencionada en la introducción, dichas impurezas son inevitables. Estas impurezas no contribuyen de forma decisiva al efecto retardador de llama del lodo rojo modificado.

45 En una modificación de la invención, la proporción de compuestos de sodio solubles en agua, expresada como el porcentaje en peso de Na₂O presente en el lodo rojo modificado no es superior a 0,03, preferiblemente de 0,003 a 0,03 % en peso.

50 En otra modificación de la invención, el tamaño medio de partícula (d₅₀) del lodo rojo modificado no es superior a 50 µm, preferiblemente de 0,5 a 10 µm o 1 a 5 µm (lodo rojo modificado a escala micrométrica) o de 100 a 900 nm o de 200 a 750 nm (lodo rojo modificado a escala nanométrica).

En otra modificación de la invención el contenido de humedad residual del lodo rojo modificado no es superior al 0,4% en peso, preferiblemente no superior al 0,3% en peso, preferiblemente no superior al 0,2% en peso.

55 La composición química del lodo rojo se indica en la Tabla 1, la composición química del MKRS-HT se indica en la Tabla 2 y la composición química del lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado (MKRSHT/MR2S-NT) se indica en la Tabla 3.

Tabla 1

Lodo rojo (porcentaje en peso)

60

ES 2 660 590 T3

		Ancho de banda típico	
	Compuestos de hierro	40	10 - 50
	Compuestos de aluminio	25	12 - 35
	Compuestos de silicio (esp. SiO ₂)	15	5 - 17
5	Dióxido de titanio	7	2 - 10
	Compuestos de calcio	1	0,5 - 6
	Compuestos de sodio	9	3 - 10
	Otros	3	0 - 3

10 **Tabla 2** **MKRS - HT**

	Compuestos de hierro	relación en peso del carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro, al menos de 1
15	Compuestos de aluminio	invariables, como sales de Al o Al ₂ O ₃
	Na ₂ O soluble	preferiblemente inferior o igual a 0,03 % en peso
	Otros constituyentes del RM	invariables
	Tamaño medio de partícula (d 50)	preferiblemente inferior o igual a 50 µm, preferiblemente 0,5 - 10 µm
20	Humedad residual	preferiblemente inferior o igual a 0,4 % en peso

Tabla 3 **MKRS-HT/MR2S-NT**

25	Compuestos de hierro	relación en peso de carbonato de Fe (II) y la suma de hidróxido de hierro y oxihidróxido de hierro con respecto a los óxidos de hierro es de al menos 1.
30	Compuestos de aluminio	relación en peso de la suma de hidróxido de aluminio y de oxihidróxidos de aluminio con respecto a los óxidos de aluminio preferiblemente de al menos 1
	Na ₂ O soluble	preferiblemente inferior o igual a 0,03 % en peso
	Otros constituyentes del RM	invariables
	Tamaño medio de partícula (d 50)	preferiblemente inferior o igual a 50 µm, preferiblemente 0,5 - 10 µm
35	Humedad residual	preferiblemente menor que o igual a 0,4 % en peso

40 Además, es preferible que la superficie del lodo rojo modificado esté provista de al menos una sustancia que mejore la compatibilidad de las partículas del lodo rojo modificado con la matriz polimérica. De este modo puede simplificarse la incorporación del lodo rojo al material combustible a proteger y mejorar la unión de los componentes. Del mismo modo, de esta manera puede controlarse de forma específica el perfil característico del compuesto polimérico.

45 En este caso ha resultado ventajoso que la sustancia sea un agente modificador de la superficie seleccionado de entre el grupo formado por organosilanos, organotitanatos, organoaluminatos de zirconio, derivados del ácido carboxílico, suavizantes, precursores de oligómeros y polímeros, ionómeros, ácido bórico y sus sales metálicas y derivados, estannatos de zinc, hidroxiestannatos de zinc o combinaciones de los mismos.

En otra realización preferente, el lodo rojo modificado está presente en combinación con sinergistas, concretamente arcillas orgánicas (nanoarcillas), compuestos de estaño y boratos.

5 Del mismo modo, es preferible que el lodo rojo modificado contenga también al menos otro aditivo retardador de llama más en una proporción de hasta el 70% en peso, preferiblemente de un 5 a un 60% en peso, más preferiblemente un 10 a un 50% en peso, más preferiblemente un 15 a un 40% en peso.

10 Otro aditivo retardador de llama particularmente apropiado es una sustancia que presenta reacciones endotérmicas, preferiblemente una sustancia que presenta reacciones endotérmicas escogida del grupo formado por hidróxido de aluminio, boehmita, gibbsita, goethita, hidróxido de magnesio, huntita, brucita o mezclas de ellas.

Un método para producir el lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) comprende los pasos siguientes:

15 a) proporcionar lodo rojo,
b) reducir los compuestos de hierro (III) contenidos en el lodo rojo, en una solución ácida, a compuestos de hierro (II),
c) adicionar un carbonato a la solución que contiene los compuestos de hierro (II) obtenida en el paso b), con lo que se forma carbonato de hierro (II) (siderita).

20 Los agentes reductores de preferencia que pueden emplearse en el paso b) son agentes reductores que contengan azufre, concretamente ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y dióxido de azufre (SO_2).

25 La reducción de los compuestos de hierro (III) contenidos en el lodo rojo a compuesto de hierro (II) según el paso b) tiene lugar preferiblemente en una solución de un ácido débil, por ejemplo con un pH de 4 a 6, concretamente un pH de 4,5 a 5,5.

30 Los carbonatos de preferencia que pueden emplearse en el paso c) son carbonatos alcalinos, carbonatos ácidos alcalinos y carbonatos alcalinotérricos, en particular carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato ácido de sodio (NaHCO_3) y carbonato cálcico (CaCO_3). Como es evidente para una persona experta en la técnica sobre la base de su conocimiento especializado, el valor del pH de la solución que contiene compuestos ácidos de hierro (II) obtenidos en la etapa b) debe ajustarse, si procede, de manera adecuada antes de la etapa c) para obtener carbonato de hierro (II) (siderita) mediante la adición de un carbonato.

Otro método para producir el lodo rojo modificado comprende los pasos siguientes:

35 a) proporcionar lodo rojo (RM),
b) producir separadamente carbonato de hierro (II) a partir de sustancias de partida disponibles;
c) mezclar el RM y el carbonato de hierro (II);
d) obtener lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-hat).

40 El carbonato de hierro (II) puede someterse fácilmente a modificaciones por métodos físicos y/o químicos para obtener características específicas para cada aplicación.

45 El lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado puede producirse a partir del lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT), tal como se describe arriba, por ejemplo, y a partir del lodo rojo rehidratado modificado (MR2S-NT), tal como se describe, por ejemplo, en la patente WO 2012/126487 A1, cuya descripción se incorpora al presente documento en su totalidad, producidos de forma separada y después mezclados para obtener lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado.

50 No obstante, llevando a cabo la reacción de forma adecuada, es posible también realizar la carbonatación y la rehidratación al lodo rojo para obtener el lodo rojo carbonizado y rehidratado modificado. Para guiar la modificación de forma precisa en una u otra dirección pueden adoptarse medidas técnicas adecuadas como por ejemplo llevar a cabo la reacción bajo atmósfera de gas inerte (oxidativa), secado especial seguido directamente de la modificación superficial ("sellado") para una modificación preferente en la dirección de la siderita. Por otra parte, si se desea producir predominantemente goethita, la reacción se produce con oxígeno atmosférico o alternativamente con ozono, que oxida las soluciones de sales de Fe (II) a soluciones de sales de Fe (III). A medida que aumenta el pH se produce goethita, que puede igualmente secarse y sellarse su superficie.

60 Del mismo modo, la modificación/sellado de la superficie sirve para garantizar una unión óptima de las moléculas poliméricas de la interfase al retardador de llama OHFR. De este modo las características del compuesto son controladas de forma precisa.

Mediante un proceso preciso específico bajo gas inerte o bajo oxígeno atmosférico, secado y modificación de la superficie es posible obtener un lodo rojo carbonatado y rehidratado a medida para cada aplicación.

El llamado gas inerte/gas protector deberá estar libre de cualquier componente oxidante, especialmente de oxígeno (atmosférico). Concretamente, se utiliza un gas de proceso compuesto a partes iguales por nitrógeno y argón (calidad para soldadura TIC será suficiente) que es recirculado.

- 5 A continuación se dan ejemplos y se describen experimentos y más realizaciones, que no representan una limitación de la presente invención. Al contrario, sirven para explicar las enseñanzas de la invención y las ventajas de la misma.

Producción de lodo rojo modificado:

10

Ejemplos

Ejemplo 1

- 15 Se añadieron 4 g de lodo rojo con un contenido en Fe_2O_3 del 40 % (1,6 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01$ mol) a un vaso con 60 ml de ácido clorhídrico concentrado (0,6 mol) y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo pudo separarse un residuo de 3,2 g, es decir, se habían disuelto 0,8 g Fe_2O_3 (50 %). Con tiempos de agitación relativamente largos y a temperaturas más elevadas puede disolverse más Fe_2O_3 .

20

El pH de la solución de filtrado se ajustó en 4,5 con NaOH diluido (0,5 mol NaOH en 100 ml de agua). A continuación se añadió $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 0,5 \text{ mol} \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ (1,3 g) en 50 ml H_2O . Después de varias horas, la solución amarilla era casi incolora. De esta solución se obtuvieron 1,2 g de precipitado añadiendo 0,8 g de Na_2CO_3 . Según la PXR, este producto estaba formado por un 50% de siderita y un 50% de goethita. Tras un tiempo relativamente largo, el producto precipitado inicialmente adquiere un color verdoso y después marrón, es decir el carbonato de Fe (II) se oxida en el aire formando compuestos de Fe (III). Si, por otra parte, se excluye el oxígeno, precipita predominantemente siderita, que permanece estable a largo plazo.

25

Así, puede verse que bajo condiciones inertes precipita siderita y bajo condiciones oxidantes precipita goethita al final. Las etapas intermedias que contienen siderita y goethita pueden interceptarse en cualquier momento y someterse a secado y al sellado de la superficie.

30

Ejemplo 2

- 35 El equipo utilizado es, preferiblemente, una torre de pulverización convenientemente equipada (NIRO Atomizer, Copenhague). En este caso, el material secado y opcionalmente modificado en su superficie simultáneamente es producido por ejemplo según la modificación superficial "A" (ver más abajo) a escala microscópica. Si se precisa un material a escala nanométrica por razones inherentes a la aplicación, tras el secado mediante un Swirl Fluidizer puede llevarse a cabo el revestimiento superficial en el mezclador de fluido/mezclador rápido, conectado aguas abajo.

40

Torre de pulverización:

- 45 El secado, el ajuste de la curva de distribución de tamaño de grano (Corte superior; d_{90} , d_{50} y d_{10}) y opcionalmente la modificación de la superficie del material tienen lugar preferiblemente en la torre de pulverización.

50

En el caso ilustrado aquí, es decir, con la modificación superficial "A", al lodo que va a introducirse con un contenido en sólidos, que puede variar dentro de unos límites amplios, de por ejemplo un 50%, se le ha añadido la cantidad adecuada de aminopropil trietoxisilano (1 % en peso AMEO de Evonik/Degussa basado en el contenido en sólidos; ver sección "modificaciones superficiales") con agitación exhaustiva. El organosilano reacciona por hidrólisis para dar un oligo-organosilanol, que es absorbido en la superficie del material a secar y queda fijado en ella, formando enlaces covalentes (ver Edwin S. Plueddeman, Silane Technology, Elsevier, NY, USA).

55

Adicionalmente se añade al lodo un 0,3% en peso (sobre el contenido en sólidos) de DISPEX A 80 como agente dispersante y fluidificante, lo que permite, en primer lugar, poder bombear los lodos.

- 60 El tamaño de partícula secundario (es decir, el grado de aglomeración necesario) se determina mediante variación de la temperatura de entrada (típicamente entre 500 °C y 300 °C) y la temperatura de salida (típicamente entre 120 °C y 60 °C) del gas de proceso, la velocidad de rotación del disco de pulverización, el número y la geometría de los orificios de la boquilla, el procesado de lodos por hora, dentro de unos límites incluso superiores a la concentración del lodo (contenido en sólidos).

Si la torre de pulverización se emplea sin la modificación superficial con aminosilano, se produce MR2S-NT o MKRS-HT a una escala micrométrica con un contenido optimizado de goethita o siderita (dependiendo de la optimización que se desee, de acuerdo con el procedimiento utilizado para el proceso)

5 Opcionalmente, la "desaglomeración" se lleva a cabo en un molino de púas fijo (Alpine) conectado aguas abajo, es decir, el tamaño medio de partícula se ajusta a un ancho de banda de 1 a 1,5 μm (d50).

10 La curva de distribución del tamaño de grano corresponde aproximadamente a la de un hidróxido de aluminio precipitado finamente dividido como por ejemplo MARTINAL OL 104 (Martinswerk / Albemarle) o SUPERFINE SF4ESD (Alcan Ltd.), o al de un hidróxido de magnesio sintético como por ejemplo MAGNIFIN H5 (Magnesit Prod. Gesellschaft).

15 Esta curva de distribución de tamaño de partícula permite una formulación virtualmente óptima de la mayoría de sistemas poliméricos termoplásticos y termoendurecibles, así como de la mayoría de sistemas a base de caucho. Lo mismo es aplicable a todos los sistemas a base de elastómeros termoplásticos (TPE).

Swirl Fluidizer:

20 El secado y el ajuste de un producto a escala nanométrica tiene lugar preferiblemente en el Swirl Fluidizer.

La modificación superficial opcional se lleva a cabo exclusivamente en el mezclador de fluidos (mezclador rápido) conectado aguas abajo.

25 En este caso pueden emplearse una pluralidad de agentes modificadores de la superficie de consistencias sólida, líquida o pastosa. Es posible una polimerización in situ en la superficie del sistema OHFR por ejemplo MR2S-NT o MKRS-HT.

30 En el Swirl Fluidizer, bajo las mismas condiciones de gas de proceso que en la torre de pulverización, el material según la invención es transportado a la cámara de reacción mediante un monohusillo regulado mediante frecuencia. La herramienta debidamente configurada divide el material a secar en el gas de proceso, produciendo predominantemente partículas primarias de escala nanométrica.

35 Para obtener un producto a escala nanométrica, el proceso se controla de forma precisa a través de la producción por hora, la temperatura de entrada y salida del gas de proceso y el contenido de humedad residual del material según la invención seleccionado como variable de control, así como la configuración y la velocidad de rotación de la herramienta.

40 Si ha de llevarse a cabo una modificación de la superficie, el material secado (contenido de humedad residual normalmente de 0,05%) es dosificado en el mezclador de fluidos, conectado aguas abajo, mediante una válvula rotativa y se realiza el revestimiento según la descripción de "modificación de la superficie A, B, C y D".

45 En este caso, la temperatura de salida del MR2S-NT o del MKRS-HT optimizados, (típicamente 80 °C), que se enfría en el mezclador de fluidos hasta un equilibrio a aproximadamente 50 °C, es utilizada para configurar de forma más efectiva el proceso de modificación de la superficie ya que la mezcla del material se calienta rápidamente hasta las correspondientes temperatura de reacción.

El mezclador de enfriado enfría el producto hasta la temperatura ambiente de modo que el producto pueda ser ensacado inmediatamente, sin necesidad de almacenaje intermedio en un silo.

50 **Análisis Térmico diferencial (DTA) y Análisis termogravimétrico (TG)**

55 La figura 1 muestra curvas DTA y TG de lodos rojos (ejemplo comparativo). Entre 220 °C y 350 °C se observan reacciones endotérmicas que son atribuibles a los residuos de gibbsita/boehmita y goethita. En el lodo rojo los intervalos de descomposición de los hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio y de hierro se desplazan a rangos de temperatura algo más elevados.

La figura 2 muestra curvas DTA y TG de lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la gibbsita (ejemplo de referencia). En este caso se produce también adicionalmente goethita. La reacción endotérmica tiene lugar entre 210 °C y 350 °C.

60 La figura 3 muestra curvas DTA y TG de lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la goethita (ejemplo de referencia). En este caso se produce también adicionalmente gibbsita. La reacción endotérmica tiene lugar entre 210 °C y 350 °C.

La Figura 4 muestra curvas DTA y TG de lodo rojo que ha sido carbonatado en la dirección de la siderita (ejemplo según la invención: lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT)). La reacción endotérmica tiene lugar entre 350 °C y 500 °C, es decir en el rango de altas temperaturas.

5 La Figura 4 muestra curvas DTA y TG de lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la goethita y también carbonatado en la dirección de la siderita (ejemplo según la invención: lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado (MKRS-HT/MR2S-NT)). La reacción endotérmica para los hidróxidos/oxihidróxidos geothita/gibbsita tiene lugar entre 220 °C y 350 °C en el rango de bajas temperaturas (LT) y para la siderita, aproximadamente entre 320 °C y 500 °C, en el rango de altas temperaturas (HT). Así pues, los productos de este tipo presentan reacciones endotérmicas desde aproximadamente los 220 °C hasta los 500 °C.

Análisis radiográficos:

15 Figura 6 (diagrama 1) muestra el diagrama radiográfico de un lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la gibbsita (ver las curvas DTA y TG en la Figura 2). Los diagramas de líneas muestran:

Diagrama de líneas A:

20 Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: °C (Room) - Time Started: 15 s 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° mm operations: Import

Diagrama de líneas B:

25 Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - S (Room) - Time Started: 15 s 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi Operations: Y Scale Add 125I Background 0.000,1.0001 Y Scale M Import

Leyenda:

■ 00 033 0664 (*) - Hematit, syn - Fe2O3 - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13

120.000 - Primitiv - R-3c (167) - 6 - 301.926 - I/Ic PDF

● 01-070-2038 (C) - Gibbsit - Al(OH)3 - Y: 7.80% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a

8.68400 - b 5.07800 - c 9.73600 - a

Primitive - P21/n (14) - 8 - 427.985 - I/Ic PDF 1.8 - F30=6

▲ 00-049-0007 (*) - Natriumaluminiumsilikat - Na1.15Al1.15Si0.85O4 - Y: 0.65 % - d x by:

1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a

30 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitiv - Pc21b

La Figura 7 (diagrama 2) muestra el diagrama radiográfico de un lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la goethita (ver las curvas DTA y TG en la Figura 3). Los gráficos de líneas muestran:

Diagrama de líneas A:

35 Type: PSD fast scan - Start: 5.000 ° - end: time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Theta: 1.544 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0 0A Add 83 - Range Op. A+B Import

40

Diagrama de líneas B:

45 Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - Phi:

Leyenda:

■ 00-033-0664 (*) - Hematit, syn - Fe₂O₃ - Y: 21.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03

90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 301.9

▼ 00-021-1276 (*) - Rutil, syn - TiO₂ - Y: 8.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a

4.59330 - b 4.59330 - c 2.95

90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/ Ic

▶ 01-081-0463 (C) - Goethit, syn - FeO(OH) - Y: 34.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Orthorhombic - a 4.61580- b 9.95

90.000 - gamma 90.000- Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.915

La Figura 8 (diagrama 3) muestra el diagrama radiográfico de un lodo rojo que ha sido carbonatado en la dirección de la siderita (ver las curvas DTA y TG en la Figura 4). Los gráficos de líneas muestran:

5 Diagrama de líneas A:
Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 7
Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15. s
° - Phi: 0.00 ° - X: 0 Operations: Y Scale Add

10 Diagrama de líneas B:
Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 °
time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room)
° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:
Import

15 Leyenda:

■ 00-033-0664 (*) — Hematit, syn — Fe₂O₃ — Y: 1.83 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —

Rhombo.H.axes — a 5.03560 — b 5.03

90.000 — gamma 120.000 — Primitiv — R-3c (167) — 6 — 301.926 — I/ Ic PDF

◆ 01-083-1764 (C) — Siderit — Fe(CO₃) — Y: 4.79 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —

Rhombo.H.axes — a 4.691 60 — b 4.69160

90.000 — gamma 120.000 — Primitiv — R-3c (167) — 6 — 293.169 — I/ Ic PDF 3.6

▲ 00-049-0007 (*) — Natriumaluminiumsilikat — Na_{1.15}Al_{1.15}Si_{0.85}O₄ — Y: 0.53 % — d

x by: 1. — WL: 1.5406 - Orthorhomb

10.21400 — alpha 90.000 — beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive — Pc21b (

▼ 00-021-1276 (*) — Rutil, syn — TiO₂ — Y: 0.49 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —

Tetragonal — a 4.59330 — b 4.59330 — c 2.

gamma 90.000 — Primitiv — P42/mnm (136) — 2 — 62.4344 — I/ Ic PDF 3.4 — F3

20 La Figura 9 (diagrama 4) muestra el diagrama radiográfico de un lodo rojo que ha sido carbonatado en la dirección de la siderita y rehidratado en la dirección de la goethita (ver las curvas DTA y TG en la Figura 4). Los diagramas de líneas muestran:

25 Diagrama de líneas A:

33% lodo rojo + 33% siderita +33%
 End: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time:
 14 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta Opera

5 Leyenda:

■ 00-033-0664 (*) – Hematit, syn - Fe₂O₃- Y: 1.36 %,- d x by: 1. - WL: 1.5406-

Rhombo.H.axes - a 5.03560- b 5.03560- c

gamma 120.000- Primitiv - R 3c (167) -6- 301.926- I/Ic PDF

◆ 01-083-1764 (C) - Siderit - Fe(CO₃) - Y: 6.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Rhombo.H.axes - a 4.691 60 - b 4.69160 - c 15

gamma 120.000 - Primitiv - R-3c (167) - 6 - 293.169 - I/Ic PDF 3.6

▼ 00-021-1276 (*) - Rutil, syn - TiO₂ - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a

4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920

90.000 - Primitive - P4₂/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/Ic PDF 3,4 – S

▶ 01-081-0463 (C) - Goethit, syn - FeO(OH) - Y: 3.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Orthorhombic - a 4.61580 - b 9.95450 –

gamma 90.000 - Primitiv - Pbnm (62) - 4 - 138.91 5 - I/Ic PDF 2.

Discusión

- 10 El método estándar para la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición de las fases de las muestras en polvo es la difracción de rayos X de polvos. Se trata de un método versátil, no destructivo, que puede aportar también información detallada de la estructura atómica y de la estructura cristalina de materiales tanto naturales, como producidos sintéticamente. En este caso, cada material cristalino cuando es iluminado por los rayos X presenta un patrón de difracción único y característico definido por el tamaño, la simetría y la estructura atómica y que puede utilizarse para una identificación inequívoca.

- 15 La expresión "análisis térmico" abarca métodos que miden características químicas y/o físicas de un compuesto en función de la temperatura. En este caso, el cambio en la masa de una muestra es medido por termogravimetría (TG) como función de la temperatura y/o del tiempo. Para este fin se utiliza una termobalanza integrada en el instrumento de medida. Por otra parte, el análisis térmico diferencial (DTA) emplea el balance de energía térmica característico de una transición de fase para el análisis cuantitativo y cualitativo. En este caso, la temperatura de la muestra se compara con la de una sustancia de referencia.

- 25 El diagrama radiográfico y las curvas DTA y TG demuestran que el lodo rojo puede ser rehidratado y también carbonatado. En todos los casos se ha utilizado lodo rojo producido en un digestor de tubo (270 °C/60 bar).

En la carbonatación se produce predominantemente siderita y en la rehidratación predominantemente se producen gibbsita/boehmita y especialmente goethita.

- 30 En la producción de estos productos, el lodo rojo se redujo en el primer paso, en una solución ácida. En el segundo paso se precipitó la siderita de esta solución, bajo condiciones inertes en cuanto a oxidación, mediante la adición de NaHCO₃, Na₂CO₃ o CaCO₃. Si se precisa la optimización en la dirección de la gibbsita o de la goethita, se precipitará goethita y gibbsita incrementando el pH bajo condiciones oxidantes.

- 35 Así pues, en general y según la invención es posible producir sistemas OHFR que presenten su efecto retardador de llama endotérmico en el rango de 210 °C a 310 °C o de 350 °C a 500 °C a partir de lodo rojo mediante rehidratación o carbonatación.

- 40 Así pues, realizando la carbonatación y la rehidratación una después de la otra o bien mezclando lodo rojo carbonatado y lodo rojo rehidratado, se obtendrán productos OHFR a medida para todo tipo de sistemas plásticos, tanto en el rango de bajas temperaturas como en el de altas temperaturas.

De los datos puede observarse cómo el lodo rojo rehidratado modificado o el lodo rojo carbonatado modificado, que ha sido modificado predominantemente en la dirección de la gibbsita/boehmita y de la goethita/lepidocrocita/akaganeita o predominantemente en la dirección de la siderita, se descompone térmicamente, así como los rangos de temperaturas en lo que esto ocurre.

5 En este caso, se obtienen los correspondientes óxidos más agua de los hidróxidos o de los oxihidróxidos de aluminio y de hierro, y el correspondiente óxido más CO₂ del carbonato de hierro (II). El CO₂ obtenido actúa también como agente extintor del fuego.

10 En particular, la siderita se descompone en un rango de temperaturas en el que los hidróxidos y los oxihidróxidos ya se han descompuesto y por tanto no pueden hacer ya ninguna aportación efectiva al ignifugado.

15 La temperatura de descomposición significativamente más alta de la siderita es ventajosa puesto que bajo las condiciones de ensayo según UL 94 vertical, tras la completa deshidratación de los hidróxidos y los oxihidróxidos, la combustión puede proseguir. Así pues, con un MKRS-HT optimizado para un contenido en siderita elevado, se obtiene un retardador de llama OHFR adecuado para rangos de altas temperaturas.

20 En general, se ofrece la posibilidad de desarrollar un sistema FR en el que mediante la combinación acertada de agentes OHFR de bajas temperaturas tales como ATH o goethita, lepidocrocita, akaganeita con agentes OHFR de altas temperaturas como, preferiblemente, carbonato de hierro (II), se controlen las propiedades de ignifugado o de propagación del fuego inherentes al sistema y conseguir con ello el efecto OHFR óptimo para cada sistema polimérico o para cada sistema de compuestos FR.

25 Así pues, de acuerdo con la invención pueden sintetizarse materiales OHFR "a medida" de forma precisa y altamente específica, con lodo rojo rehidratado modificado (MR2S-NT) y/o lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT). También es posible producir estos productos retardadores de llama mezclando lodos rojos modificados en la dirección de MR2S-NT o en la dirección de MKRS-HT.

30 El efecto puede intensificarse mediante la modificación de la superficie descrita y la combinación con los sinergistas descritos, en particular con nanoarcillas.

35 En principio, puede establecerse que la temperatura de procesado de los sistemas de materiales que han de ser ignifugados determina qué productos deberá contener el lodo rojo. En el campo de la protección frente a la llama a altas temperaturas, productos para el rango de bajas temperaturas como ATH, goethita, lepidocrocita y akaganeita no son apropiados ya que dichos productos se descomponen durante el procesado. Es posible producir lodos rojos carbonatados y/o rehidratados de una forma precisa según la invención, y que satisfarán las condiciones necesarias, controlando el proceso de rehidratación o el proceso de recarbonatación. Contrariamente, con respecto a la protección frente a la llama en bajas temperaturas, los productos aptos para protección frente a la llama en altas temperaturas son, en principio, válidos ya que la temperatura de descomposición de estos materiales es, con mucho, superior a la temperatura de procesado del polímero. De hecho, es ventajoso, dado que la descomposición de MKRS-HT optimizado con siderita incrementa sustancialmente el potencial ignífugo.

45 **Modificación de la superficie:**

Las modificaciones de la superficie tienen una influencia importante en la calidad de los sistemas FR y en la trabajabilidad de los mismos durante la formulación. Además, mediante la elección de las modificaciones de la superficie se puede reforzar el efecto FR y la unión entre las fases (efecto de compatibilización).

50 Para la modificación de la superficie se utilizan las siguientes recetas:

1) Modificación de la superficie A:

55 1 % en peso de n-aminopropil trietoxisilano (AMEO) de Degussa / Evonik, basado en la masa total de los componentes no poliméricos.

2) Modificación de la superficie B:

60 1 % en peso de EDENOR C 12 / 98-100 (Henkel, Alemania),
1,5 % en peso de SFR 100 (General Electric Silicones, Schenectady, NY, USA),
sobre la masa total de los componentes no poliméricos.

3) Modificación de la superficie C:

2 % en peso de Trilene 66 (Uniroyal) (polímero EP(D)M líquido),
 1 % en peso de Unichema 4900 (Ácido esteárico) Unichema,
 1 % en peso de Levapren 600 (copolímero de EVA),
 sobre la masa total de los componentes no poliméricos

5

4) Modificación de la superficie D:

1 % en peso de Lithsolvent PL (de Keller & Bohacek, Düsseldorf, Alemania),
 2 % en peso de Epikote Resin 1163,
 1 % en peso de EDENOR C 14 (Henkel),
 sobre la masa total de los componentes no poliméricos.

10

Para la modificación de la superficie se emplea un mezclador de fluidos o incluso un mezclador de turbina con una herramienta variable en la que puede controlarse la temperatura de la carcasa exterior.

15

Los aditivos de la reacción son introducidos en la cámara de mezclado/reacción al inicio del ciclo de mezclado, con el material a modificar en el turbomezclador parado o en el modo de inicio lento. Si los aditivos para la modificación van a ser de consistencia líquida a pastosa, se introducirán a través del embudo del mezclador.

20

Una vez finalizada la reacción, el material caliente es llevado suavemente hasta temperatura ambiente o hasta la temperatura de ensacado (típicamente 35 °C a 23 °C) en la mezcladora de enfriado conectada aguas abajo. Este material es caracterizado mediante tecnología de polvos y se utiliza posteriormente en los compuestos poliméricos descritos a continuación.

25

Los materiales OHFR descritos de acuerdo con la invención son duraderos en el tiempo, y dotados de las modificaciones descritas, no tienen fecha de caducidad aparente presuponiendo un adecuado almacenamiento en un lugar seco y preferiblemente cerrados en su embalaje original. Debido a la distribución del tamaño de partícula, no existe riesgo de separación total o parcial permanente debido, por ejemplo, a procesos durante el transporte o a la descarga desde el silo o la balanza de la unidad de preparación de composiciones, como sucede en el caso de las composiciones de FR mezcladas a partir de componentes individuales con valores medios de tamaño de partícula distintos (d50). Los materiales OHFR de acuerdo con la invención descritos, pueden utilizarse tal cual están, es decir, sin presecado por ejemplo. Especialmente, los materiales OHFR de las variantes con la superficie modificada de acuerdo con la invención no absorben humedad del aire ambiental y por tanto pueden utilizarse tal como están, sin necesidad de ser secados previamente.

30

35

Método para procesar los materiales de acuerdo con la invención para producir los compuestos OHFR que se mencionan en el ejemplo:

40

Materiales de ensayo utilizados:

Polímeros

45

- Copolímero de EVA "SCORENE ULTRA UL 00119" de ExxonMobil
- Copolímero aleatorio de PP "VESTOLENE PP 8400"
- poliamida 6 "ULTRAMID B3L" de BASF
- PVC DS 7060 de ICI UK

Retardador de llama

50

- hidróxido de aluminio "SUPERFINE SF4 ESD" de Alcan Chemicals Ltd. Burntisland, Scotland, UK (muestra cero)
- hidróxido de magnesio "Magnifin H 5" de Veitscher Magnesit Produktionsgesellschaft, Breitenau, Austria (muestra cero)
- pentabromodifeniléter p.a. y trióxido de antimonio p.a. (muestra cero)
- MR2S-NT (muestras cero)
- MKRS-HT (muestra según la invención)
- MR2S-NT/MKRS-HT (muestra según la invención)

55

Aditivos/sinergistas

60

- Nanoarcilla: "Bentone 104" de Elementis Inc., USA o "Nanofil SE 3000" de Südchemie / Rockwood Clay Additives GmbH, Alemania
- Estannato de zinc "FLAMTARD S" de Joseph Storey, Reino Unido

ES 2 660 590 T3

Equipo de procesado de compuestos

Todos los compuestos poliméricos citados fueron procesados, según se indica en las respectivas tablas, en los equipos que se indican a continuación para producir los correspondientes compuestos para moldeo.

- 5 1) Amasadora coaxial BUSS (MDK 46 E, 15 L/D con GS 70 3.5 D) con una producción media de 15 a 20 kg / h
- 10 2) Extrusores síncronos de doble eje/husillo (DSE or SSE) Werner & Pfeleiderer ZSK 25 con una capacidad de producción media de 12 a 25 kg/h o Leistritz GL 50 mm con 44 L/D con una capacidad de producción media de 60 a 250 kg/h.

Equipo de medida

- 15 Balanzas gravimétricas (alimentador por pérdida de peso) en todas las estaciones de alimentación de polímeros, aditivos/estabilizantes y agentes OHFR, tanto en la admisión principal (ELS 1 en la co-amasadora BUSS) como también "aguas abajo" donde la balanza de granulado polimérico actúa como balanza maestra.

20 En el modelo con alimentación dividida, los agentes OHFR son dosificados al flujo polimérico desde las tres estaciones de dosificación.

25 Los componentes presentes en forma de granulado son procesados tanto mediante moldeo por inyección como mediante extrusión para producir los correspondientes objetos de ensayo según DIN / ISO y ASTM y a continuación son sometidos a dichos ensayos. Los objetos de ensayo para probar la resistencia específica al contacto se producen a partir de plancha laminada de referencia mediante fusión del granulado en una prensa para paneles de doble rodillo caliente/enfriable, en condiciones de laboratorio, con temperatura controlada. Antes de llevar a cabo los distintos ensayos, los objetos de ensayo se llevan hasta temperatura ambiente.

Ensayos

- 30 Resistencia a la tracción [MPa] DIN EN ISO 527 (aquí TS)
Módulo de elasticidad a la tracción [MPa] DIN EN ISO 527 (aquí E-Mod)
Alargamiento de rotura [m/m] DIN EN ISO 527 (aquí EL)
Resistencia al desgarro [MPa] DIN EN ISO 527 (aquí TR)
Resistencia al impacto [MPa] DIN EN ISO 8256 (aquí a(n))
- 35 Índice de oxígeno [%] DIN EN ISO 4589-2 (aquí LOI)
Resistencia Charpy al impacto [kg/m²] DIN EN ISO 179 (aquí a(k))
UL 94 Vertical según IEC/DIN 60695-10/-11/-20 y CSA C 22.2
Cono calorimétrico según ISO 5660-1/ASTM E 1354
- 40 Resistencia específica al contacto DIN ISO 53482 [□ x cm] (aquí SCR)

40 MFI (Índice de fluidez en caliente) a X°C) y
Carga de peso y (kg) en (g/10 minutos)

45 Aquí, en el caso de EVA /PE normalmente 190 °C a 5 kg o a 10 kg para polímeros con poca fluidez. En el caso de PP normalmente a 230 °C y 2,16 kg o 5 kg de carga para tipos de extruidos con poca fluidez

En la Tabla 4 se muestran los requisitos mínimos que son habituales en Europa para los compuestos para cables/revestimientos para cables.

- 50 Tabla 4:
Clasificación de la temperatura del conductor 90 °C
Resistencia a la tracción > 10 MPa
Alargamiento de rotura > 1,5 m/m (= 150%)
Consumo de agua máx. 5 % (24 h at 100 °C)

55 Generalmente, todas las variantes de materiales OHFR de acuerdo con la invención pueden producirse en cualquiera de las máquinas/idades de preparación de compuestos utilizadas en la industria (de los plásticos) para la producción de compuestos poliméricos con cargas de relleno elevadas como por ejemplo las mezcladoras internas (Banbury); trenes de laminado de dobles rodillos; mezcladoras internas; mezcladoras continuas Farrel (FCM); extrusores de eje planetario; SSE (extrusores monohusillo) con husillos que posibilitan una homogeneización efectiva (cabeza mezcladora Maddox, anillos de bloqueo); mezcladoras intensivas.

60

Como resultado de la elevada densidad aparente (UTBD) de ambas variantes de los RM modificados, tanto la de baja temperatura, como la de alta temperatura, y a su excelente capacidad de vertido, los materiales pueden ser

ES 2 660 590 T3

añadidos a la máquina de preparación de compuestos sin problemas tanto con equipo de dosificación volumétrica convencional, como, preferiblemente, con equipo de dosificación gravimétrico (los llamados "alimentadores por pérdida de peso", por empleo, de K-Tron-Soder o de Brabender).

5 Ejemplos

Ejemplos para EVA:

10 0) Formulación básica como muestra cero

Formulación:
EVA 00119 40%
ATH 60%

15

Resultados:
TS: 8.9
TR: 6.5
EL: 0.29
20 SCR: E 13
MFI (190 /10): 1.6
UL 94 V (3.2 mm): V-0
LOI: 28

25 Comentario:

Esta formulación se corresponde con el estándar aceptado por la industria del cable y constituye la base para la comparación de los ejemplos del sistema polimérico PE/EVA.

30 1)

Formulación:
EVA 40%
35 MKRS-HT 60%

Resultados:
TS: 9.8
EL: 1.6
40 SCR: E 14/E 12
UL 94 V (3.2 mm): (V-2)*
LOI: 26
MFI (190/10): 1.4

45 *: la incandescencia dura demasiado y por lo tanto, la clasificación según UL 94 vertical es n.c. (no cumple)

Comentario:

50 En esta formulación se usa exclusivamente el lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT). Los valores mecánicos se corresponden con el estándar. La incandescencia puede suprimirse mediante la adición de los correspondientes sinergistas - por ejemplo estannato de zinc, boratos, etc.

2)

Formulación:
55 EVA 40%
MKRS - HT 60%; modificado en su superficie con revestimiento "D"

Resultados:
60 TS: 14.4
EL: 1.5
SCR E 15 / E 14
UL 94 V (3.2 mm): V-1
LOI: 29
MFI (190 /10): 2.3

Comentario:

5 En esta formulación se usa exclusivamente RM carbonatado modificado (MKRS-HT) con modificación de la superficie de acuerdo con la formulación "D". Los valores mecánicos son muy buenos en comparación con el estándar, los valores eléctricos son igualmente muy buenos, la trabajabilidad se ve significativamente mejorada (multiplicada por 2). El ignifugado está también mejorado. El compuesto puede utilizarse para muchas aplicaciones en el campo de conductores y cables.

10 3)

Formulación:

EVA	35%
MR2S-NT	30%
15 MKRS-HT	30%
Nanoarcilla	5%

La mezcla de MRRS y nanoarcilla se consigue con la modificación de la superficie "A".

20 Resultados:

TS:	16.6
EL:	3.41
E-Mod:	189
25 SCR:	EI5 /EI5
UL 94 V (3.2 mm):	V-0
LOI:	28

Comentario:

30 En esta formulación se ha utilizado una mezcla precisa de RM rehidratado modificado (MR2S-NT) y de RM carbonatado modificado RM (MKRS-HT), es decir, un lodo rojo carbonizado y rehidratado modificado con la modificación de superficie tipo "A". Los valores mecánicos y eléctricos son muy buenos. Presenta un valor excelente para la resistencia específica al contacto. La resistencia a la llama se corresponde con la de un compuesto ATH retardador de llama comparable.

35

4)

Formulación:

EVA	40%
40 MKRS-HT	26%
MDH	26%
Nanoarcilla	5%
Flamtard S	3%

45 Todos los componentes no poliméricos tienen la modificación de la superficie "C".

Resultados:

TS:	15
EL:	1.75
50 SCR :	E 15/E 14
UL 94V(1.6 mm):	V-0
LOI:	49

Comentario:

55 En esta formulación se usa un RM carbonatado modificado (MKRS-HT) combinado de forma precisa con una carga OHFR convencional (aquí: MDH) en combinación con sinergistas (nanoarcilla, estannato de zinc). Las características mecánicas, eléctricas e ignífugas son excelentes en comparación con el estándar mencionado.

60 5)

Formulación:

EVA	55%
MKRS-HT escala nanométrica	18.5%

ES 2 660 590 T3

MDH	18.5%
Nanoarcilla	5%
Flamtard S	3%

5 Todos los componentes no poliméricos tienen la modificación de la superficie "B".

Resultados:

10 TS:	19.6
EL:	2.9
SCR:	E 15 / E 15
UL 94 V (1.6 mm):	V-0
LOI:	41

15 Comentario:

20 En esta formulación, en comparación con la formulación 4), se ha empleado una cantidad reducida de retardador de llama (combinación de MKRS-HT a escala nanométrica con MDH y sinergistas (nanoarcilla y Flamtard S)) con la modificación de superficie "B". Aún con todo, se consiguen unos resultados comparables con los de la formulación 4).

Ejemplos para PVC:

25 0) Formulación básica como muestra cero

Formulación:	
PVC DS 7060	24.7 %
Plastificante DIOP	12.3 %
ATH Superfine SF4 ESD	61.7 %
30 Irgastab EZ 712	1.3 %

Resultados:

35 Tiempo hasta el inflamado (seg)	34
PHRR (KW/m ²)	118
THR (MJ/m ²)	50.8
Área específica de extinción (m ² /kg)	116.5
Índice de reacción al fuego (m ² s/KW)	0.3
Parámetro humo (MW/kg)	18.7

40 Comentario:

Esta formulación es el estándar de referencia para las formulaciones de PVC.

1)

45 Formulación:	
PVC DS 7060	24.7 %
Plastificante DIOP	12.3 %
MKRS-HT	61.7 %
50 Irgastab EZ 712	1.3 %

Resultados:

55 Tiempo hasta el inflamado (seg)	69
PHRR (KW/m ²)	106
THR (MJ/m ²)	23,1
Área específica de extinción (m ² /kg)	122,0
Índice de reacción al fuego (m ² s/KW)	0.7
Parámetro humo (MW/kg)	14

60 Comentario:

En esta formulación se ha utilizado lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT). Los valores de ignifugado están mejorados en comparación con el estándar basado en ATH.

Ejemplos para PP:

0) Formulación básica como muestra cero

5	Formulación:	
	PP 8400	35%
	MDH	65%
Resultados:		
10	TS:	24,3
	TR:	10,8
	EL:	0,021
	E-Mod: [3400]:	
	a(n):	5.8
15	UL 94 V (3.2 mm):	V-0
	MFI (230 /5) :	4.6

Comentario:

20 Esta formulación es el estándar de referencia basado en MDH que está aceptado en la industria de los plásticos.

1)

25	Formulación:	
	PP 8400	35%
	MKRS-HT	65%
Resultados:		
30	TS:	17.5
	EL:	0.23
	UL 94 V (3.2 mm):	V-2
	MFI (230/5):	1.5

Comentario:

35 En esta formulación se usa exclusivamente el lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT). El alargamiento a rotura está mejorado en comparación con la muestra cero, pero el ignifugado no alcanza el nivel de los valores especificados.

40 2)

45	Formulación:	
	PP 8400	35%
	MKRS-HT	60%
	Nano	5%

Los componentes no poliméricos tienen la modificación de la superficie "D".

50	Resultados:	
	TS:	19.1
	EL:	0.56
	a(n):	o.Br(67)
	UL 94 V (3.2 mm):	V-0
55	MFI (230/5):	6.1

Comentario:

60 En esta formulación, además del lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) se utiliza también una nanoarcilla como sinergista y un recubrimiento superficial según la formulación "D". Los valores mecánicos y los de resistencia a la llama se corresponden con los de referencia. La trabajabilidad está considerablemente mejorada.

Ejemplos para polipropileno con ignifugado a base de bromo

0) Formulación básica como muestra cero

ES 2 660 590 T3

	Formulación:	
	PP 8400	63%
5	Pentabromodifenil éter	12 %
	Trióxido de antimonio	5%
	Mica	20%
	Resultados:	
	TS:	23.6
10	EL:	0.023
	a(n):	15.5
	UL 94 V (1.6 mm):	V-2
	MFI (230/5):	7
15	Comentario:	
	Constituye una formulación FR de poliolefina que sirve de muestra de comparación para la formulación siguiente.	
20	1)	
	Formulación:	
	PP 8400	63%
	Pentabromodifenil éter	6 %
	Trióxido de antimonio	2 %
25	MKRS-HT	29
	Resultados:	
	TS:	25.8
	EL:	0.17
30	a(n)	no se rompe (w. br.)
	UL 94 V (1.6 mm):	V-0
	MFI (230/5):	6
35	Interpretación:	
	Reduciendo a la mitad la carga del sistema retardador de llama formado por un halógeno orgánico/trióxido de antimonio (en porcentaje), el uso de MKRS-HT de acuerdo con la invención en vez de mica da como resultado un compuesto que alcanza un valor V-0 en el ensayo de fuego según UL 94 vertical. Los valores mecánicos son considerablemente mejores que los de la muestra cero.	
40	Ejemplos para poliamida:	
	0) Formulación básica como muestra cero	
45	Formulación:	
	PA B3L	45%
	MDH (H-7)	55%
	Resultados:	
50	E-Mod:	5000
	TS (TR):	58 (58)
	EL:	0.023
	a(n) :	21
55	UL 94(3.2 mm):	V-0
	Comentario:	
60	El PA B3L es un modelo modificado en cuanto a la Resistencia al impacto para una PA de uso generalizado como "Plástico técnico", utilizado entre otras, en aplicaciones FR como pueden ser en circuitos de protección de FI. Esta formulación se considera el estándar de referencia de la poliamida ignífuga en la industria de los plásticos.	

1)

Formulación:

5	PA B3L	45%
	MKRS-HT	65%

Resultados:

10	TS:	15
	TR:	63
	EL:	0.17
	E-Mod:	4520
	a(n):	19
15	UL 94 V (3.2 mm):	V-2

Comentario:

20 En esta formulación se usa el lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT). Los valores mecánicos se corresponden con los de referencia y los de resistencia a la llama son peores.

2)

Formulación:

25	PA B3L	45%
	MKRS-HT	55%, con la modificación de superficie A

Resultados:

30	TS (TR):	65 (65)
	EL:	0.09
	E-Mod:	5600
	a(n):	32
	UL 94 V (3.2 mm):	V-1 ; (1,6 mm): n.e.

Comentario:

35 En esta formulación, además del lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) se ha realizado la modificación de superficie "A". La modificación de superficie A mejora bastante considerablemente en especial la resistencia a la llama del compuesto, aunque no llega al nivel de la referencia, pero es considerablemente mejor que la de la formulación 1). Además, las características mecánicas también se mejoran considerablemente, lo cual es importante para aplicaciones técnicamente exigentes.

3)

Formulación:

45	PA B3L	45%
	MKRS-HT	50%
	Nanoarcilla	5%

50 Los componentes no poliméricos tienen la modificación de la superficie "D".

Resultados:

55	TS:	63
	TR:	63
	EL:	0.29
	E-Mod:	5500
	a(n):	34
	UL 94 V (3.2 mm):	V-0; (1.6 mm) V-1

Comentario:

60 En esta formulación, además del lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) se utiliza también una nanoarcilla como sinergista y la modificación de la superficie según la formulación "D". La formulación de este compuesto aporta una resistencia a la llama excelente que permite una reducción del espesor de pared de los componentes eléctricos. En este caso, los valores mecánicos alcanzan el estándar aceptado en la industria.

Discusión

- 5 Pueden obtenerse excelentes agentes retardadores de llama inorgánicos, libres de halógenos mediante rehidratación y carbonización a partir del lodo rojo que se produce como residuo durante la obtención de ARH a partir de bauxita en el proceso Bayer. Sin tratamiento químico, el lodo rojo también posee cierto efecto retardador de llama que es atribuible a los restos de gibbsita/boehmita o goethita y a otros efectos sinérgicos del lodo rojo, pero en general fluctúan en mayor o menor medida, es decir, no están definidos. Los retardadores de llama con características definidas solo se obtienen por rehidratación y especialmente por carbonatación del RM.
- 10 El contenido de hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio y hierro aumenta con la rehidratación. Estos productos presentan su efecto retardador de llama entre aproximadamente 220 °C y 350 °C. El carbonato de Fe (II) que desarrolla su efecto retardador de llama entre aproximadamente 350 °C y 500 °C por descomposición en óxido de hierro y CO₂ se produce especialmente por carbonatación del lodo rojo.
- 15 Así pues, pueden producirse retardadores de llama que actúen, bien en un rango de temperatura entre 350 °C y 500 °C, es decir, como retardadores de llama de altas temperaturas, o bien en un rango de temperaturas entre 220 °C y 350 °C, es decir, como retardadores de llama de bajas temperaturas, o bien, mediante una reacción especial o mediante mezclado, cubrir ambos rangos de temperatura, siendo así, activos entre 220 °C y 500 °C.
- 20 Junto con las sustancias que están también presentes en el lodo rojo como silicatos, silicatos de aluminio, TiO₂, etc. que actúan de forma específica o sinérgica, se ofrecen unos nuevos y económicos productos OHFR que pueden ser producidos a medida para cada polímero. Los productos disponibles hasta la fecha en el mercado son ATH y MDH, que actúan entre 180 °C y aproximadamente 350 °C. El ATH cubre la gama desde los 180 °C a aproximadamente los 220 °C, el MDH, conocido como "retardador de llama de altas temperaturas" cubre el rango hasta los 350 °C. Los productos obtenidos a partir del lodo rojo por rehidratación o según la invención, por carbonatación, cubren con un único producto, rangos de temperatura entre 220 °C y 350 °C, 350 °C y 500 °C o 220 °C y 500 °C.
- 25 Los productos producidos a partir de lodo rojo pueden ser sometidos a cambios físicos y también químicos. Los cambios físicos son, en particular, el ajuste del tamaño medio de partícula y el contenido de humedad residual. Los cambios químicos incluyen el ajuste de la proporción de "Na₂O soluble" (compuestos de sodio solubles en agua) así como el recubrimiento superficial con sustancias tales como organosilanos, organotitanatos, aluminatos de organozirconio, ácidos carboxílicos, derivados del ácido hidroxicarboxílico, suavizantes, oligómeros, precursores poliméricos, polímeros, ionómeros, ácido bórico y sus sales metálicas derivadas, estannatos de zinc, hidroestannatos de zinc o combinaciones de ellos. Además, estos productos pueden combinarse con sinérgicos como por ejemplo arcillas orgánicas (nanoarcillas), compuestos de estaño, ácido bórico, fluoropolímeros (menos del 5%), etc...
- 30 En los ejemplos se llevaron a cabo ensayos con los siguientes polímeros: EVA, PP, poliamida 6 y PVC. Se llevaron a cabo ensayos comparativos con ATH, MDH y pentabromofenil éter/trióxido de antimonio como muestras cero. Se utilizaron MKRS-HT o MR2S-NT/MKRS-H como productos según la invención.
- 35 Se obtuvieron los siguientes resultados:
- 40
- 45
- EVA
Las formulaciones a las que se hace referencia en los ejemplos dieron como resultado compuestos con muy buenos valores mecánicos, excelentes valores de resistencia específica de contacto y valores ignífugos comparables a los de los compuestos obtenidos con ATH. Los compuestos pueden utilizarse para todas las aplicaciones en el campo de conductores y cables.
- 50
- PVC
La formulación dada en el ejemplo 1) presenta una mejora en términos de propiedades ignífugas en comparación con el estándar basado en ATH.
- 55
- PP
La formulación dada en el ejemplo 2) se corresponde en cuanto a valores mecánicos e ignífugos con el estándar.
- 60 En el caso de PP con bromo orgánico retardador de llama, en la formulación 1) en comparación con la muestra cero, la cantidad de pentabromodifeniléter/óxido de antimonio se redujo a la mitad y se omitió la mica. Se integró MKRS-HT con ese fin. Esta formulación mostró unas características mecánicas mejores y alcanzó la protección contra el fuego UL 94 vertical (VO).

PA

La formulación dada en el ejemplo 3) alcanza valores mecánicos que se corresponden con el estándar. La resistencia a la llama es excelente.

5 Así pues, puede establecerse de forma general que el lodo rojo carbonatado, modificado (MKRS-HT) o el lodo rojo rehidratado, modificado (MR2S-NT) o las mezclas de ambos, obtenidas por ejemplo mediante un proceso específico o mediante mezclado de MR2S-NT y MKRS-HT, producen sistemas OHFR que se corresponden con un producto de la tecnología que hasta el momento se cubría con ATH y MDH. De acuerdo con la invención, con MKRS-HT se introduce un nuevo producto al mercado, muy adecuado para el rango de altas temperaturas (350 °C - 500 °C). Además, la matriz del lodo rojo dentro de la que se integran el MR2S-NT y/o el MKRS-HT
10 producidos por modificación parece desplazar los intervalos de reacción en los que actúan los hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio hacia rangos de temperaturas más elevadas.

15 La modificación de la superficie de la variante de MKRS-HT optimizada hacia la siderita presenta un excelente comportamiento en cuanto a almacenamiento de agua, es decir, no se observa prácticamente descenso en la resistencia específica de contacto. Se trata de un resultado extraordinario para un agente retardador de llama mineral.

20 Puede establecerse de forma general que con lodo rojo carbonatado y/o rehidratado, modificado, es decir, con MKRS-HT o MR2S-NT o MKRS-HT/MR2S-NT OHFR pueden obtenerse sistemas de productos OHFR adaptados para cada polímero significativamente más económicos en comparación con los productos utilizados en el pasado, pero en este caso pueden conseguirse resultados comparables en lo que respecta a los valores mecánicos y sobre todo en las propiedades ignífugas. Estos sistemas OHFR pueden mezclarse también con los productos existentes en el mercado, como ATH, MDH, brucita o huntita, etc..., para reforzar los efectos o conseguir efectos concretos.

25 Además, de acuerdo con la invención, puede establecerse que el lodo rojo, el lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado y las mezclas de estos pueden reemplazar a la barita en ciertas aplicaciones. Este tipo de productos también muestran el efecto retardador de llama, además del "efecto comparable a la barita". Así pues, hay un doble efecto. Un ejemplo de dichas aplicaciones son los parachoques.

30 Además, de acuerdo con la invención, puede establecerse que el lodo rojo, el lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado y las mezclas de estos tienen un efecto aislante del sonido. Así pues, los productos así dotados presentan también un efecto aislante del sonido además del efecto retardador de llama. Aquí también hay, pues, un doble efecto. Ejemplos de aplicaciones de este tipo son concretamente los sistemas plásticos utilizados en la industria de la construcción.

35 El lodo rojo, el lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado y mezclas de ellos pueden ser añadidos a sistemas de materiales minerales para aislamiento acústico. Ejemplos de este caso serían paneles de yeso, pavimentos, hormigón, etc. Hay aplicaciones importantes, especialmente en el sector de la construcción.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que el lodo rojo modificado de acuerdo con la presente invención tiene muchas ventajas sobre la barita en lo que respecta a protección frente a la radioactividad y como un agente densificante para fluidos de perforación.

45 Otra aplicación adicional interesante surge del deseo de obtener un sustituto ecológicamente adecuado de la turba para las llamadas tierras orgánicas para macetas que sea muy resistente a la erosión eólica (alta densidad!) y deshidratado y que no se enmohezca rápidamente debido a las omnipresentes esporas, que en el caso de los materiales convencionales son una molestia constante y limitan el crecimiento de la biomasa.

50 A continuación se describe el uso de lodo rojo modificado como apantallante frente a radiaciones radioactivas. Debido a su elevada densidad que, tal como se ha descrito en detalle al explicar su aplicación como material densificante en lodos de perforación, puede ser incrementada aún más, el lodo rojo modificado según la invención puede utilizarse en otras aplicaciones en las que actualmente se utiliza barita. En la literatura se ha descrito que los compuestos de hierro son muy efectivos como medio de apantallamiento en el ámbito de las radiaciones ionizantes de alta energía. Además, en los reactores (de agua hirviendo, predominantes comercialmente) se utiliza como protección primaria la llamada "armadura de hierro", rodeada por una segunda
55 envuelta de hormigón baritado y una tercera "plancha" opcional, por razones de protección radiológica. Desde hace algún tiempo, tanto en Europa como en el Nuevo Mundo, se han llevado a cabo investigaciones para diseñar un depósito definitivo de residuos altamente radiactivos procedentes de la industria nuclear en el más amplio sentido (tanto militar, de generación de energía, como también de origen médico). En este caso, en aras de la simplificación, citamos dos diseños básicos:

- a) almacenamiento en un domo salino;
- b) almacenamiento en montañas de granito.

En a) se parte de la suposición falsa de que un domo de sal se habría disuelto a lo largo de la historia de la tierra, si hubiera infiltraciones de agua en él, por ejemplo a través del "domo de yeso". Lamentablemente esto no es así.

5 En la variante b) este peligro está presente de igual modo. Por consiguiente, es necesario considerar una serie de precauciones factibles y viables sobre cómo, a pesar de la posible infiltración de agua causada por acontecimientos tectónicos, se podría, con un alto grado de probabilidad, excluir la liberación de isótopos radiactivos, que, caso de ser solubles, podrían migrar al agua subterránea, así como la emanación de gases radioactivos (radón, criptón , ...), que podrían difundirse a través de formaciones rocosas porosas hasta la superficie.

10 El lodo rojo modificado según la invención es, sorprendentemente, muy apropiado para este propósito. Las siguientes características contribuyen al efecto de apantallamiento radiológico:

15 - En combinación con las denominadas nanoarcillas (montmorillonita, por ejemplo), los sistemas compuestos utilizados como mezclas de polvo o como artículos moldeados en polvo, o compuestos en sistemas absorbentes de agua llamados polímeros "súper adsorbentes" (por ejemplo los derivados de poliacrilatos). Absorben agua y acumulan una presión hidráulica muy elevada en la totalidad del sistema de almacenamiento, lo que contrarresta el ingreso permanente de agua y estabiliza todo el sistema;

20 - Además, la elevada superficie BET provoca la absorción de sustancias liberadas y, en particular, de gases radiactivos dentro del depósito de residuos, evitando en consecuencia la liberación de sustancias peligrosas a la biosfera, ya sea como isótopos solubles a las aguas (aguas subterráneas) o como gases radiactivos a la atmósfera. Por consiguiente, en una pluralidad de sistemas de preparación, los compuestos según la invención están predestinados a ser utilizados como material de relleno en depósitos finales para residuos de alto nivel radiactivo, así como también de nivel radiactivo intermedio a bajo.

25 Además de las ventajas mencionadas de su uso, representa también una ventaja el que el compuesto según la invención y sus preparaciones como material de relleno son "recuperables" en cualquier momento y no representan en modo alguno un obstáculo para un posterior uso del depósito final como "mina" de material reciclable.

30 Además, los compuestos según la invención y sus sistemas de preparación son totalmente reciclables y se pueden separar en caso de emergencia en cualquier momento, sin gran gasto, de las envueltas del depósito final donde se colocan los residuos vitrificados de alto nivel radiactivo.

35 Además, la invención hace referencia al uso del lodo rojo modificado para la atenuación o apantallamiento frente a la radiación electromagnética.

40 Por radiación se entiende la libre propagación de energía a través del espacio. En este caso distinguiremos entre radiación de partículas y radiación electromagnética. La primera consiste en partículas con o sin carga que poseen masa y que se propagan más despacio que la luz. La última, llamada también radiación fotónica, consiste en un campo eléctrico y magnético que cambia periódicamente. Esto incluye la luz visible, los rayos ultravioleta y la radiación térmica, además de los rayos X y las radiaciones cósmicas y radiaciones gamma. La radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda, frecuencia y amplitud y su velocidad de propagación en el vacío es aproximadamente la velocidad de la luz.

45 Si una radiación fotónica incide sobre materia es atenuada por absorción o dispersión. La atenuación de la radiación, que sigue una ley exponencial, permite un rango teóricamente infinito de radiación. La atenuación tiene lugar en este caso por la formación de electrones de alta energía, que pueden interactuar con otros átomos (efecto fotoeléctrico, efecto Compton, emparejamiento, dispersión clásica).

50 El alcance de la atenuación depende generalmente de la densidad del cuerpo, del número atómico de los átomos contenidos en el cuerpo y del espesor de capa del cuerpo.

55 La radiación de partículas o radiación electromagnética capaz de eliminar electrones de átomos o moléculas de modo que queden iones o moléculas con carga positiva se llama radiación ionizante.

60 El efecto biológico de la radiación ionizante sobre los tejidos se basa en cambios sobre las macromoléculas de las células, en particular sobre el ADN. En este caso puede producirse daño directo por radiación (daño por radiación estocástico y determinista, así como los efectos teratogénicos de la radiación) o daño indirecto por radiación (formación de radicales perjudiciales). Los tejidos con una elevada tasa de renovación celular y un índice de proliferación elevado son especialmente susceptibles al daño por radiación.

ES 2 660 590 T3

Por lo tanto, la protección frente a la radiación está regulada por ley en la mayoría de los países y regula el contacto con radiaciones ionizantes para proteger a la población y a las personas expuestas ocupacionalmente o a los pacientes expuestos.

5 A este respecto según la invención se establece que el compuesto según la invención tiene un efecto de atenuación y/o apantallamiento frente a la radiación electromagnética, en particular los rayos X y/o los rayos gamma.

10 En ciertas realizaciones ventajosas del uso según la invención, la radiación electromagnética son, en particular, rayos X y/o rayos gamma.

En otras realizaciones ventajosas de la invención, el lodo rojo modificado según la invención se utiliza, por ejemplo, en aparatos de creación de imágenes médicas.

15 La figura 10 muestra una representación gráfica de la dependencia de la energía de atenuación I0/I con respecto a los rayos gamma para distintos materiales y para un grosor de capa de $d = 10$ cm. Material 1 - material de acuerdo con la tabla 4; material 2 - carbonato de hierro (II). Se ha incluido SiO₂ en la representación a efectos comparativos.

20

Mineral	ρ	Material 1	Material 2	Referencia material
	g/cm ³	m%	m%	m%
SiO ₂	2.30	7.5	0	100
Al ₂ O ₃	3.94	16	0	0
Fe ₂ O ₃	5.24	48	0	0
TiO ₂	4.24	11	0	0
CaO	3.37	3.7	0	0
Na ₂ O	2.27	4.0	0	0
Cr ₂ O ₃	-	0.37	0	0
P ₂ O ₅	-	0.41	0	0
V ₂ O ₅	-	0.24	0	0
ZrO ₂	-	0.32	0	0
Mn ₂ O ₃		0.06	0	0
MgO	-	0.06	0	0

ZnO	-	0.01	0	0
Polímero	1.0	10	10	0
Fe(II)CO ₃	3.8	0	90	0
ρ	-	4.1	3.8	2.3

Tabla 4

5 La Tabla 4 muestra la composición (en % en masa [m%]) de los materiales 1 y 2 a examinar y del material de referencia, SiO₂. En la última línea se da la densidad calculada de la mezcla de material.

10 En la Figura 10, en el eje X se representa el rango de energías seleccionado entre 100 keV y 3 MeV. En el eje Y se ilustra el ratio IM que expresa el factor de atenuación de los rayos gamma que inciden sobre un amortiguador de grosor d = 10 cm. En el rango de baja energía, alrededor de 200 keV, la atenuación es muy grande y para el SiO₂, el material 1 y el material 2 es de aproximadamente 50, 50.000 y 500. La atenuación disminuye conforme aumenta la energía de los rayos gamma. En general, puede afirmarse que el efecto de apantallamiento del material 1 es significativamente mejor que el de los otros dos materiales.

15 A continuación se describe el uso de lodo rojo modificado como material densificante para lodos de perforación.

20 Actualmente, se emplea predominantemente la barita (sulfato de bario) como material densificante en lodos de perforación debido a su densidad que es > 4,2 g/cm³. Las sustancias que acompañan a la barita, a menudo compuestos de estroncio y de mercurio, son contempladas de forma crítica. Ello se debe a que más adelante en el proceso de perforación, debe utilizarse carbonato de calcio, a pesar de su densidad, que es baja en comparación con la barita, para permitir su disolución con ácido y así liberar la pared del orificio de perforación. En este caso, son efectivas las ventajas del material según la invención. Conduciendo la reacción hacia un máximo contenido de carbonato de hierro (II) en el componente según la invención, el franqueo del orificio de perforación mediante la liberación del CO₂ con ácido en un momento posterior del proceso de perforación es particularmente ventajoso. En este caso, la ventaja del compuesto según la invención se mantiene, principalmente la elevada densidad de < 4,5 g/cm³. Como resultado de lo anterior no hay necesidad de utilizar carbonato de calcio como material densificante secundario. La compatibilidad medioambiental puede garantizarse mediante el control del proceso de producción del compuesto según la invención. Puesto que el compuesto según la invención es magnético, se crean nuevas posibilidades de separación del material densificante del "fluido de perforación". El sinterizado a relativamente baja temperatura del compuesto según la invención hace que la densidad aumente de aproximadamente 3,7 g/cm³ a > 4.5 g/cm³.

35 El peso específico del lodo rojo modificado según la invención se incrementa con su calentamiento hasta una temperatura de al menos 150 °C y como máximo de 350 °C en un horno rotativo de rotación lenta calentado directa o indirectamente en una atmósfera no oxidante durante un tiempo de proceso de entre 1 y 2 horas. En este caso, la goethita contenida (peso específico 4 - 4,1 g/cm³) se convierte parcial o totalmente en hematites (peso específico 4,9 - 5,1 g/cm³). El mayor peso específico del lodo rojo según la invención permite la sustitución directa de la barita en los fluidos de perforación, mientras que la distribución del tamaño de partícula y la superficie específica (según BET) de los compuestos según la invención siguen prácticamente invariables. El peso específico del lodo rojo modificado según la invención es 3,9 g/cm³ y el del compuesto según la invención incrementado hasta 4,65 g/cm³ mediante el proceso descrito, se determinó mediante un picnómetro de gas de Micrometrics. Una barita típica disponible en el comercio (por ejemplo GWE Pumpenböse GmbH, Germany) como material densificante para fluidos de perforación tiene, según la hoja de datos, posee un peso específico de aproximadamente 4,25 g/cm³.

45 La capacidad de carga del fluido de perforación se determina como TAZ mediante un embudo de Marsh.

50 En un ensayo comparativo de un fluido de perforación estándar (1 m³ de agua + 30 kg de bentonita + polímero + material densificante; ajustada a una densidad de 1,5 kg/ L) para medir el AZ (tiempo de escurrimiento) y el RAZ (tiempo de escurrimiento residual) la barita dio un AZ de 41 segundos, un RAZ de 32 segundos, y el compuesto según la invención con el peso específico incrementado dio un AZ de 39 segundos y un RAZ de 29 segundos.

A continuación se describe el uso de lodo rojo como sustrato análogo a la tierra.

El método utilizado con frecuencia en la actualidad para el cultivo de plantas es el uso de materiales que contienen turba en mayor o menor grado. Esto es un tema muy crítico por razones de protección del hábitat de humedales donde se forma ya que en Europa se siguen drenando marismas altamente vulnerables para la extracción de turba y Rusia amenaza con implantar planes similares. Por estas razones, el uso de sustratos de turba no es sostenible y la cantidad disponible de turba inevitablemente va a ser cada vez menor. Considerado a nivel mundial, existen billones de toneladas de lodo rojo como materia prima para el componente según la invención, disponibles, por así decirlo, como residuo.

El sorprendente efecto fertilizante del lodo rojo modificado según la invención constituye una ventaja añadida para la aplicación descrita.

Descripción de los ensayos:

(a) Sustratos de tierra

Tierra de Jülicher Bürde con 95 puntos (calidad remolacha azucarera)

Lodo rojo modificado según la invención

Lodo rojo de AOS Stade lavado una vez

Tierra orgánica para macetas Floratorf (con 25% de turba)

(b) Jardineras

AquaGreen 100 cm de EMSA, con depósito de agua

(c) Riego

Agua completamente desalinizada (calidad Millipore)

(d) Plantas de ensayo

Lechuga de hoja (*Lactuca sativa* var. *Crispa*)

Adormidera (*Papaver somniferum* ssp)

Membrillo (*Cydonia oblonga*)

Realización de los ensayos en las plantas desde comienzos de 2011 hasta octubre de 2013:

Los ensayos se iniciaron introduciendo los sustratos en las macetas, que se llenaron hasta un nivel de 20 cm. Se introdujo agua desmineralizada en el depósito de agua situado en la parte inferior, hasta que la pantalla indicó "lleno". El agua se comprobó y se rellenó de forma regular. En este caso se añadió una cantidad de agua suficiente para restablecer el nivel de agua totalmente. Cada maceta se plantó con dos plantas de la misma especie y cada 3 meses se retiró una de las plantas, se comprobó visualmente y se midió la altura de crecimiento. Se comparó y se evaluó la estructura de la red de raíces finas. Las semillas de la lechuga de hoja, tal como se especifica en el paquete, se sembraron en la tierra con 15 cm de separación para evitar que las redes de raíces se entremezclasen las unas con las otras, con el fin de facilitar la evaluación. A continuación se regó cada una con 200 ml de agua desmineralizada. En el caso de la adormidera, cada semilla se empujó hasta una profundidad de un 1 cm y después se regó con 200 ml de agua desmineralizada. Las semillas de membrillo estratificadas también se sembraron con una distancia de 15 cm y a 1 cm de profundidad en los respectivos sustratos. En el caso de las plantas de membrillo, que son perennes, solo se mide la altura de crecimiento. La adormidera es bienal y los mejores resultados se obtienen cuando la siembra tiene lugar bien entrado el verano del año precedente y se deja la planta invernar en el exterior. La lechuga de hoja tiene un periodo de crecimiento de seis a siete meses. Las jardineras se colocaron en el exterior, en semisombra, con una orientación este sudeste y no se movieron durante el ensayo. En las tablas siguientes pueden verse los valores medidos obtenidos para los respectivos sustratos y los tres tipos de plantas.

Resultado:

Los compuestos de acuerdo con la invención resultan ser los sustratos más apropiados para los tres tipos de plantas sometidos a ensayo.

1er ensayo

Lechuga de hoja (*Lactuca sativa* var. *Crispa*)

	Tierra de remolacha azucarera	lodo rojo AOS lavado una vez	Tierra orgánica FLORATORF	Lodo rojo modificado
--	-------------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------

ES 2 660 590 T3

Mayo 2013	~ 2 cm	~ 2 cm	~ 2 cm	~ 2 cm
Junio 2013	~ 6 cm	~ 4 cm	~ 4 cm	~ 7 cm
Julio 2013	~ 29 cm	~ 25 cm	~ 27 cm	~ 30 cm
Agosto 2013	~ 48 cm *	~ 35 cm *	~ 35 cm *	~ 60 cm *
Septiembre 2013	~ 55 cm	~ 45 cm	~ 40 cm	~ 75 cm
Octubre 2013	Cosecha	Cosecha	Cosecha	Cosecha

Las semillas se sembraron a principios de abril pero brotaron en mayo, presumiblemente debido al tiempo frío.
*: brotaron muchas hojas laterales en el tallo.

5

2º ensayo
Membrillo (*Cydonia oblonga*)

Inicios de 2011	Tierra de remolacha azucarera	lodo rojo AOS lavado una vez	Tierra orgánica FLORATORF	Lodo rojo modificado
Junio 2012	~ 10 cm	~ 8 cm	~ 7 cm	~ 12 cm
Octubre 2012	~ 15 cm	~ 14 cm	~ 12 cm	~ 20 cm
Abril 2013	~ 50 cm	~ 30 cm	~ 28 cm	~ 68 cm
Mayo 2013	~ 52 cm	~ 35 cm	~ 29 cm	~ 75 cm
Junio 2013	~ 60 cm	~ 42 cm	~ 35 cm	~ 80 cm
Julio 2013	~ 66 cm	~ 45 cm	~ 37 cm	~ 85 cm
Agosto 2013	~ 70 cm	~50 cm	~ 40 cm	~ 88 cm
Septiembre 2013	~ 78 cm	~52 cm	~ 42 cm	~ 92 cm
Octubre 2013	~ 8 cm	~ 58 cm	~ 44 cm	~100 cm

10 A juzgar por la impresión general, los árboles de membrillo plantados en tierra de remolacha azucarera y en lodo rojo modificado mostraron el crecimiento más equilibrado que se refleja en las 12 ramas, la altura de la planta y el número de hojas.

15 3er ensayo
Adormidera (*Papaver somniferum ssp*)

	Tierra de remolacha azucarera	lodo rojo AOS lavado una vez	Tierra orgánica FLORATORF	Lodo rojo modificado
Agosto 2012	~ 2,5 - 3 cm	~ 2 - 2,5 cm	~ 1,8- 2,2cm	~ 3 cm
Noviembre 2012	~12 - 15 cm	~ 11 - 13 cm	~ 10 cm	~ 15 - 18 cm
Marzo 2013	ídem	ídem	ídem	ídem
Abril 2013	~ 45 cm	~ 32 cm	~ 28 cm	~ 50 cm
Mayo 2013	~ 75 cm	~70 cm	~ 53 - 55 cm	~ 88 - 90 cm
Junio 2013	~ 115 cm	~ 90 cm	~ 74 cm	~ 142 cm
Julio 2013	~ 140 cm	~ 110 cm	~ 92 cm	42 cm
"floración"				
Agosto 2015	~155 cm	~128 cm	~106 cm	~178 cm

ES 2 660 590 T3

Rendimiento medio de las semillas de adormidera en mg	~ 1300	~ 900	~ 700	~ 1600
Altura de la planta en el momento de la cosecha En Septiembre 2013 (estancadas secas)	150 cm	115 cm	100 cm	175 cm
Diámetro de la cápsula en mm	40 - 42.5	30 - 32	19 - 22	43 - 45

Las plantas sobre suelo de remolacha azucarera y sobre el compuesto según la invención tuvieron el mayor número de flores y las flores más grandes, variando sus colores de blanco a rosa y de rojo oscuro a violeta oscuro.

5

10

15

20

25

30

35

40

Reivindicaciones

- 5 1. Lodo rojo carbonatado modificado con una composición mineral de
 - 10 a 50 % en peso de compuestos de hierro,
 - 12 a 35 % en peso de compuestos de aluminio,
 - 5 a 17 % en peso de compuestos de silicio,
 - 2 a 10 % en peso de dióxido de titanio,
 - 0,5 a 6 % en peso de compuestos de calcio, y
 10 posibles impurezas inevitables, caracterizado porque la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es al menos 1.
- 15 2. Lodo rojo carbonatado modificado según la reivindicación 1, caracterizado porque el lodo rojo carbonatado es un lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado, caracterizado porque la relación en peso de la suma de hidróxido de hierro y oxihidróxido de hierro con respecto a los óxidos de hierro es al menos 1.
- 20 3. Lodo rojo modificado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque la proporción de compuestos de sodio solubles en agua, expresada en porcentaje en peso de Na₂O, no es superior a 0,03 % en peso y/o caracterizado porque el tamaño medio de partícula (d₅₀) no es superior a 50 µm, es preferiblemente de 0,5 a 10 µm, o de 100 a 900 nm, y/o caracterizado porque el contenido de humedad residual no es superior a 0,4 % en peso.
- 25 4. Lodo rojo modificado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la superficie del mismo está provista de al menos una sustancia que mejora la compatibilidad de las partículas del lodo rojo modificado con una matriz polimérica, caracterizado porque la sustancia es un agente modificador de la superficie seleccionado de entre el grupo consistente en organosilanos, organotitanatos, aluminatos de organozirconio, derivados del ácido carboxílico, suavizantes, precursores de oligómeros y polímeros, ionómeros, ácido bórico y sus sales metálicas y derivados, estannatos de zinc, hidroxiestannatos de zinc o combinaciones de los mismos, y/o caracterizado porque dicho agente modificador de la superficie está presente en combinación con sinergistas, en particular arcillas orgánicas (nanoarcillas), compuestos de estaño y boratos.
- 30 5. Lodo rojo modificado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene también al menos otro aditivo retardador de llama en una proporción de hasta el 70% en peso, caracterizado porque al menos uno de los otros aditivos retardadores de llama es una sustancia de reacción endotérmica, en particular, una sustancia de reacción endotérmica seleccionada de entre el grupo consistente en hidróxido de aluminio, boehmita, gibbsita, goethita, hidróxido de magnesio, huntita, brucita o mezclas de ellas.
- 35 6. Uso del lodo rojo modificado según la reivindicación 1 o 2 y en mezclas con lodo rojo como carga en sistemas plásticos en vez de barita (BaSO₄).
- 40 7. Uso del lodo rojo modificado según la reivindicación 1 o 2 y mezclas del mismo y con lodo rojo como aislante del sonido en sistemas plásticos.
- 45 8. Uso de lodo rojo modificado de acuerdo a la reivindicación 1 o 2 y mezclas del mismo con lodo rojo como aislante del sonido en sistemas de construcción minerales como por ejemplo paneles de yeso, pavimentos, hormigón, etc.
- 50 9. Uso de lodo rojo carbonatado modificado según la reivindicación 1 o 2 y en mezclas del mismo y opcionalmente con lodo rojo para la atenuación o apantallamiento de radiaciones, seleccionadas del grupo consistente en radiaciones electromagnéticas y radiaciones corpusculares.
- 55 10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado porque la radiación son rayos α, rayos β, rayos γ y/o radiación de neutrones y/o el lodo rojo modificado se usa como tal, particularmente en forma de polvo o como una pieza compactada o cuerpo conformado, o caracterizado porque el lodo rojo modificado se usa en combinación con al menos otro agente, en particular en combinación con hormigón o en forma de material compuesto (composite), y/o caracterizado porque el lodo rojo modificado está presente en una matriz, en particular una matriz termoplástica, termoendurecible o elastomérica, en particular una matriz plástica o polimérica, y/o caracterizado porque el lodo rojo modificado se usa en combinación con al menos un material hinchable, en particular con un contenido del 1 al 50% en peso sobre la cantidad total de lodo rojo modificado y material hinchable, caracterizado porque el material hinchable es en particular una bentonita, en particular montmorillonita, y/o un polímero superabsorbente, en particular poli(met)acrilato, caracterizado porque su uso está destinado en particular a reducir, en particular a evitar, la penetración de agua en depósitos de material radiactivo.
- 60

11. Uso de lodo rojo carbonatado modificado según la reivindicación 1 o 2 y mezclas del mismo y opcionalmente con lodo rojo como material densificante en lodos de perforación o fluidos de perforación.
- 5 12. Uso según la reivindicación 11, caracterizado porque el lodo rojo modificado ha sido tratado térmicamente para aumentar su peso específico, en particular caracterizado porque el lodo rojo modificado ha sido tratado térmicamente a una temperatura de 150 a 350 °C y/o caracterizado porque el peso específico del lodo rojo modificado es superior a 4 g/cm³, en particular superior a 4,5 g/cm³, preferiblemente superior a 4,65 g/cm³, y/o caracterizado porque la superficie específica del lodo rojo modificado está en el rango de 2 a 200 m²/g (medida según BET), en particular de 10 a 120 m²/g (medida según BET), y/o caracterizado porque el tamaño de partícula del lodo rojo modificado es inferior a 10 mm, en particular en el rango de 10 nm a 6 mm, y/o caracterizado porque la densidad aparente no compactada (un-tamped bulk density, UTBD) del lodo rojo modificado está en el rango de 100 g/L a 3000 g/L.
- 10 13. Uso de lodo rojo carbonizado modificado según las reivindicaciones 1 o 2 y mezclas del mismo y opcionalmente lodo rojo como sustrato para el cultivo de plantas o como fertilizante o para favorecer el crecimiento de la planta.
- 15 14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el lodo rojo modificado está presente en forma de polvo, en forma granular y/o como un cuerpo conformado, y/o caracterizado porque la proporción de lodo rojo modificado con respecto a la totalidad del sustrato está en el rango del 3 al 100 % en peso, y/o caracterizado porque el crecimiento de las plantas se ve incrementado en al menos un 25 % o la biomasa se ve incrementada en al menos un 25 %, y/o caracterizado porque el uso tiene como fin mejorar la formación de la red de raíces finas de una planta y/o caracterizado porque el uso tiene como fin aumentar la capacidad de absorción de agua y/o la capacidad de retención de agua (retención de agua) para ralentizar el resecado del sustrato.
- 20 25 15. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el lodo rojo rehidratado modificado posee una composición mineral de
- 30 - 10 a 50 % en peso de compuestos de hierro,
 - 12 a 35 % en peso de compuestos de aluminio,
 - 5 a 17 % en peso de compuestos de silicio,
 - 2 a 21 % en peso de TiO₂,
 - 0,5 a 6 % en peso de compuestos de calcio, y
 posibles impurezas inevitables, caracterizado porque los compuestos de hierro tienen una fracción de hidróxidos y oxihidróxidos superior/igual al 50% en peso, preferiblemente superior/igual al 80 % en peso en relación con la fracción de óxidos de los compuestos de hierro, y caracterizado porque los compuestos de aluminio tienen una fracción de hidróxidos y oxihidróxidos superior/igual al 50% en peso, preferiblemente superior/igual al 80 % en peso en relación con la fracción de óxidos de los compuestos de aluminio.
- 35 40

Lodo Rojo 100%

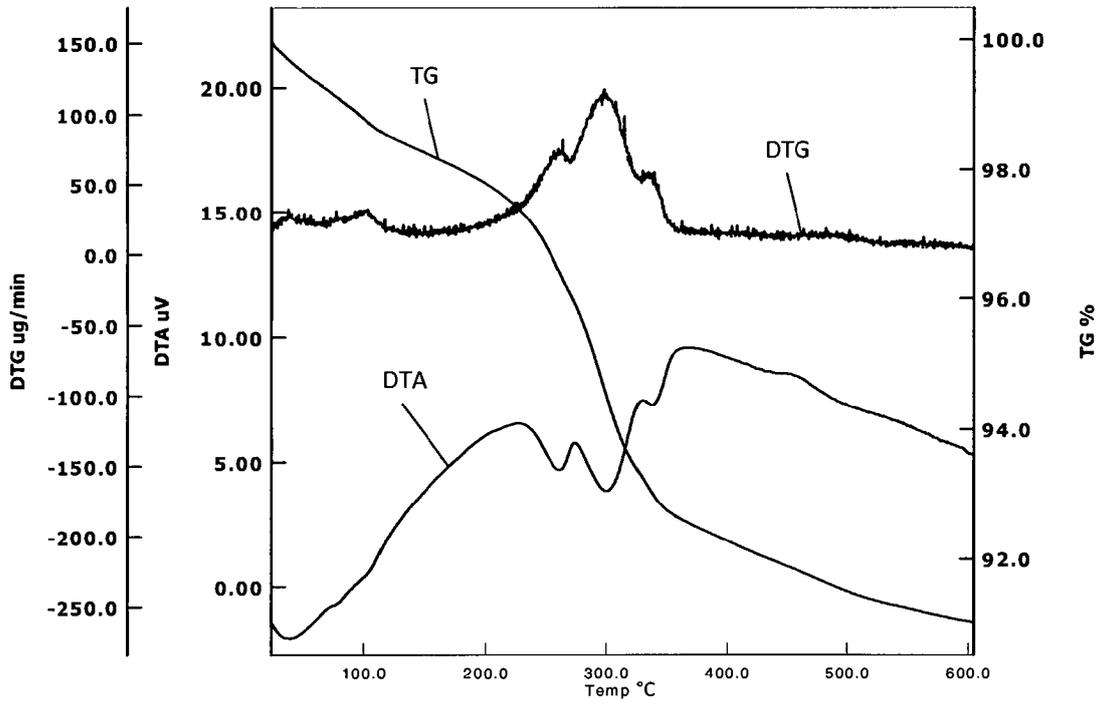


Fig. 1

Lodo Rojo optimizado al máximo contenido de Gibbsita

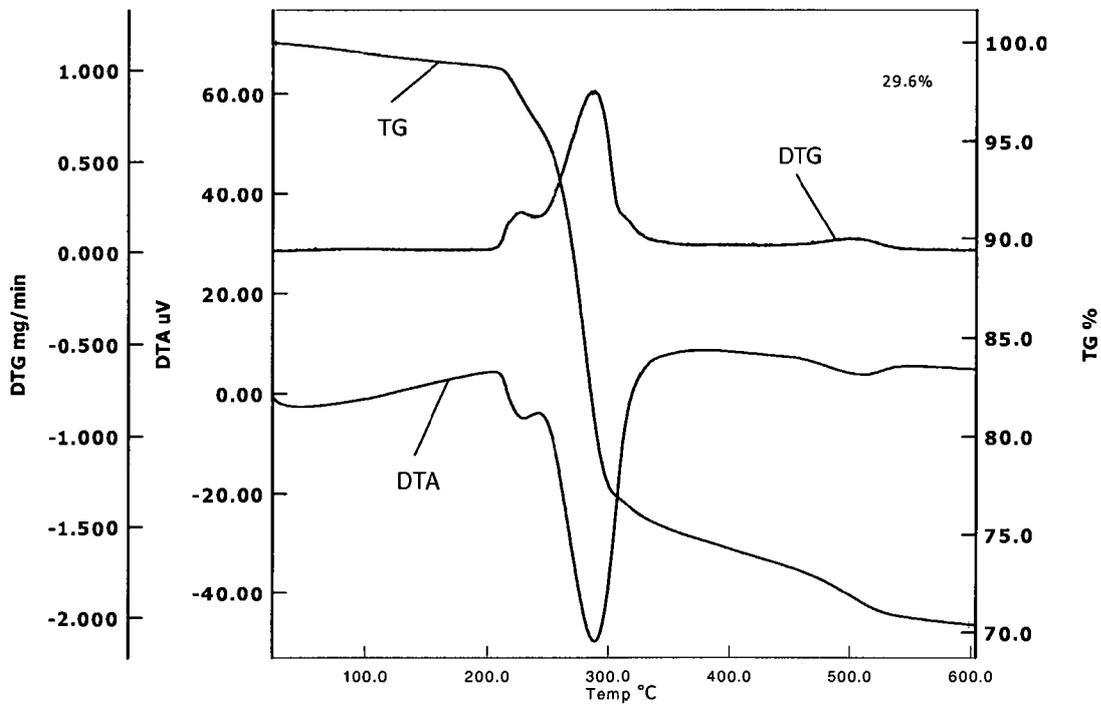


Fig. 2

Lodo Rojo enriquecido en contenido de goethita

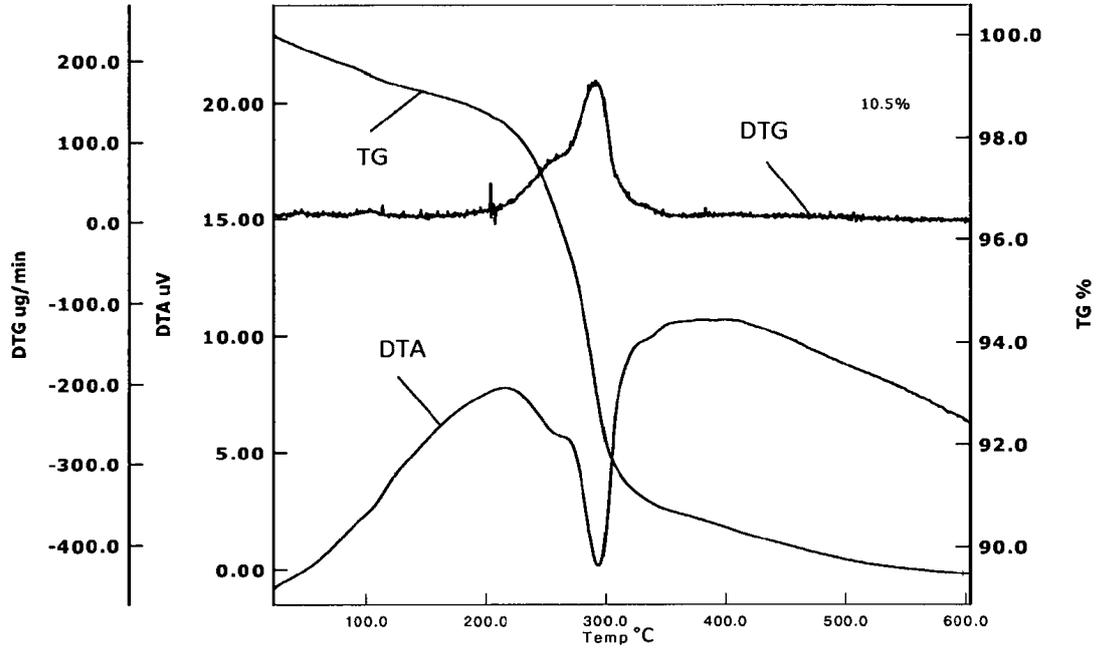


Fig. 3

Lodo Rojo con contenido medio de siderita

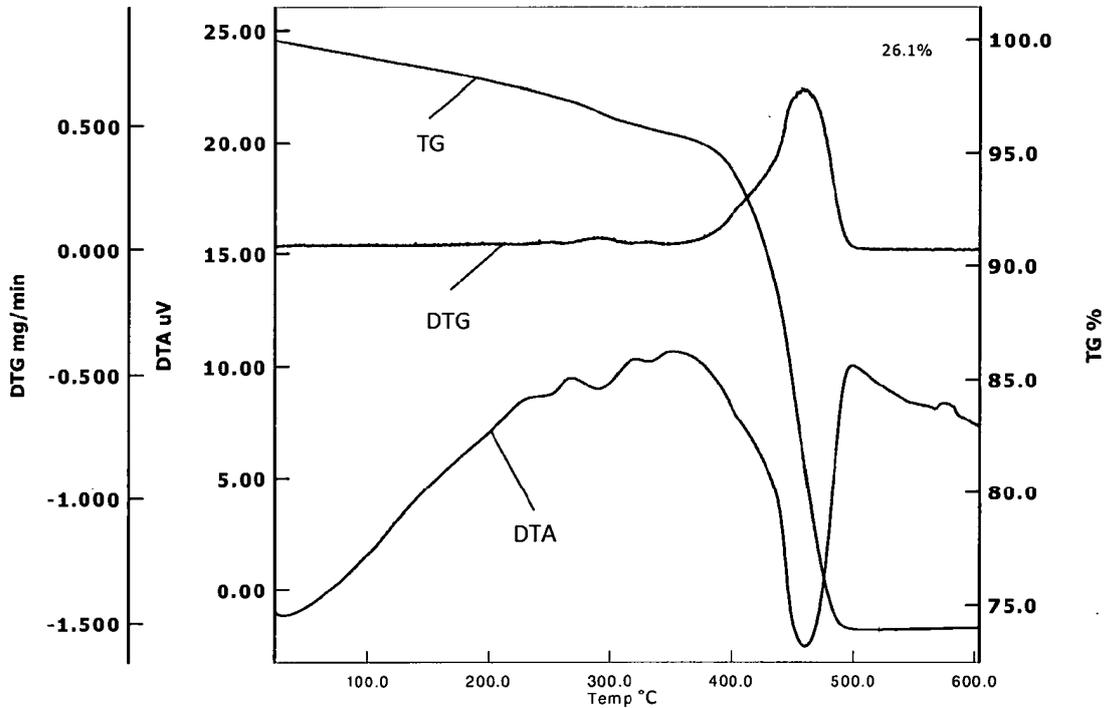


Fig. 4

Lodo Rojo con contenido optimizado de goethita y siderita

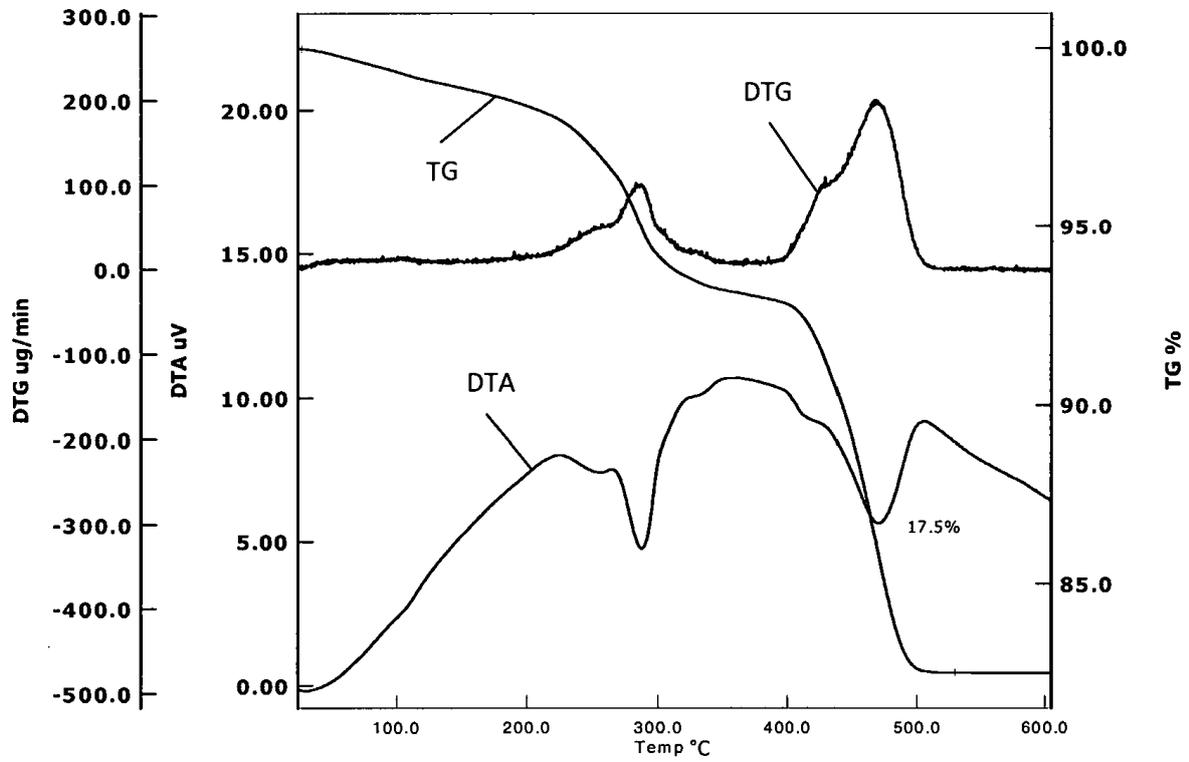


Fig. 5

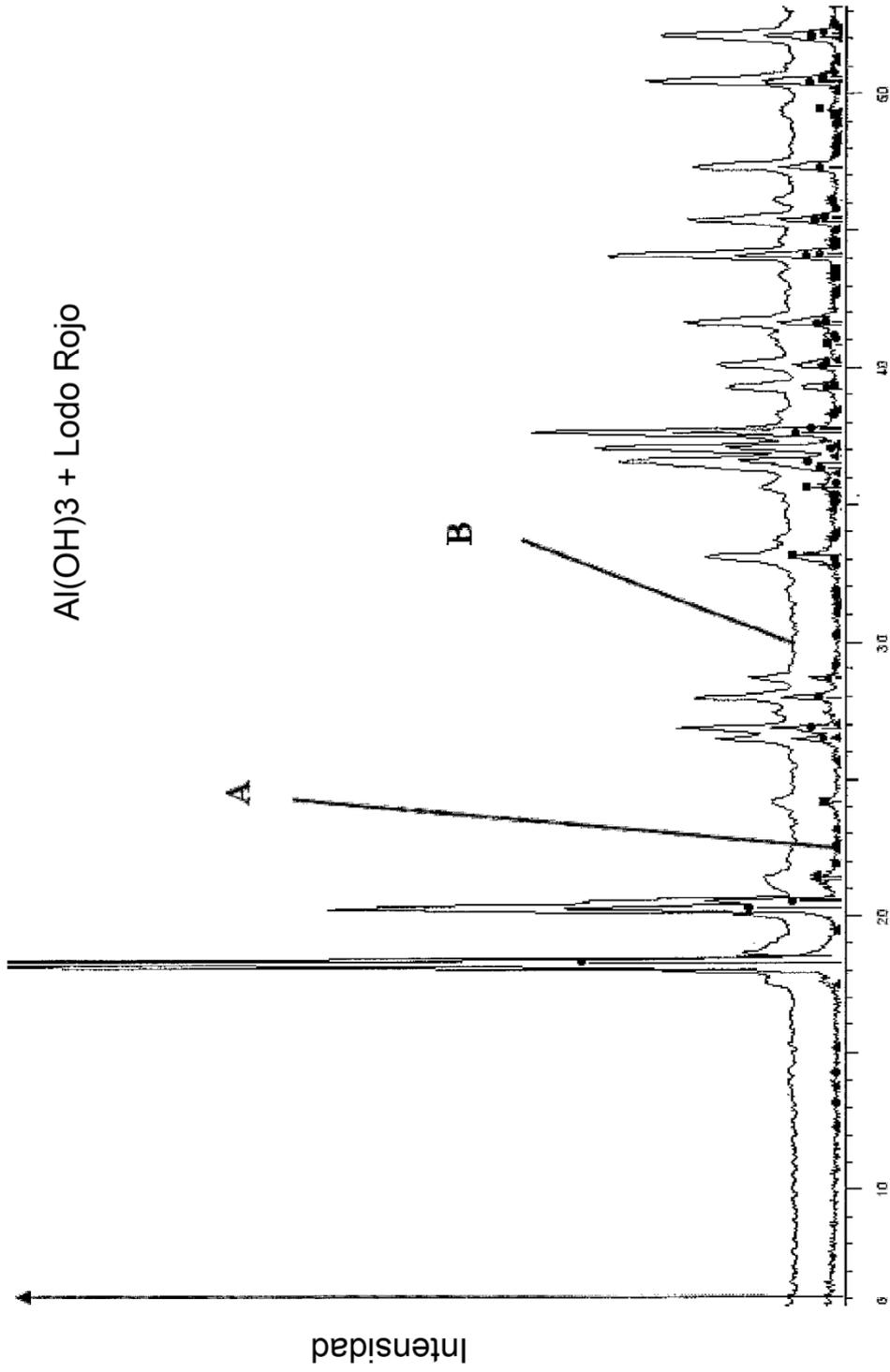
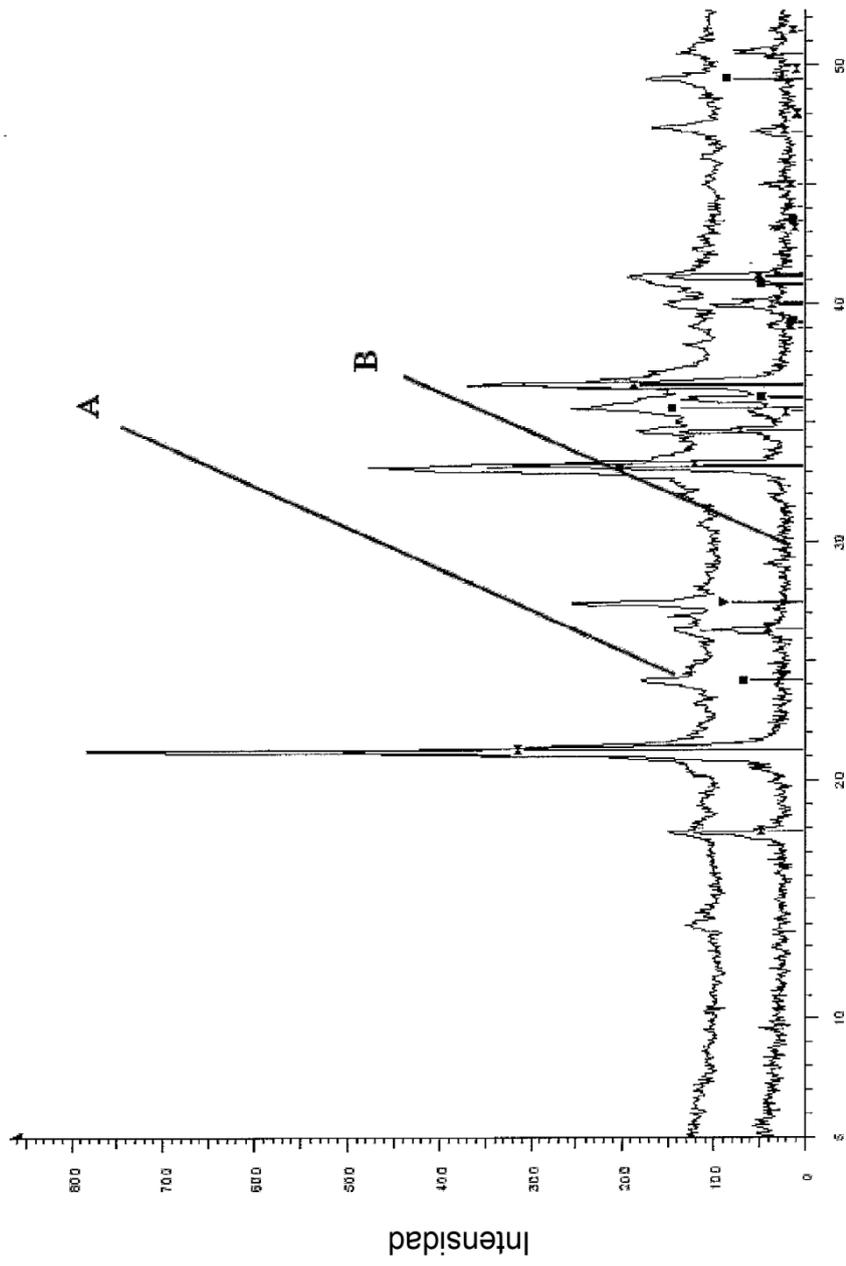


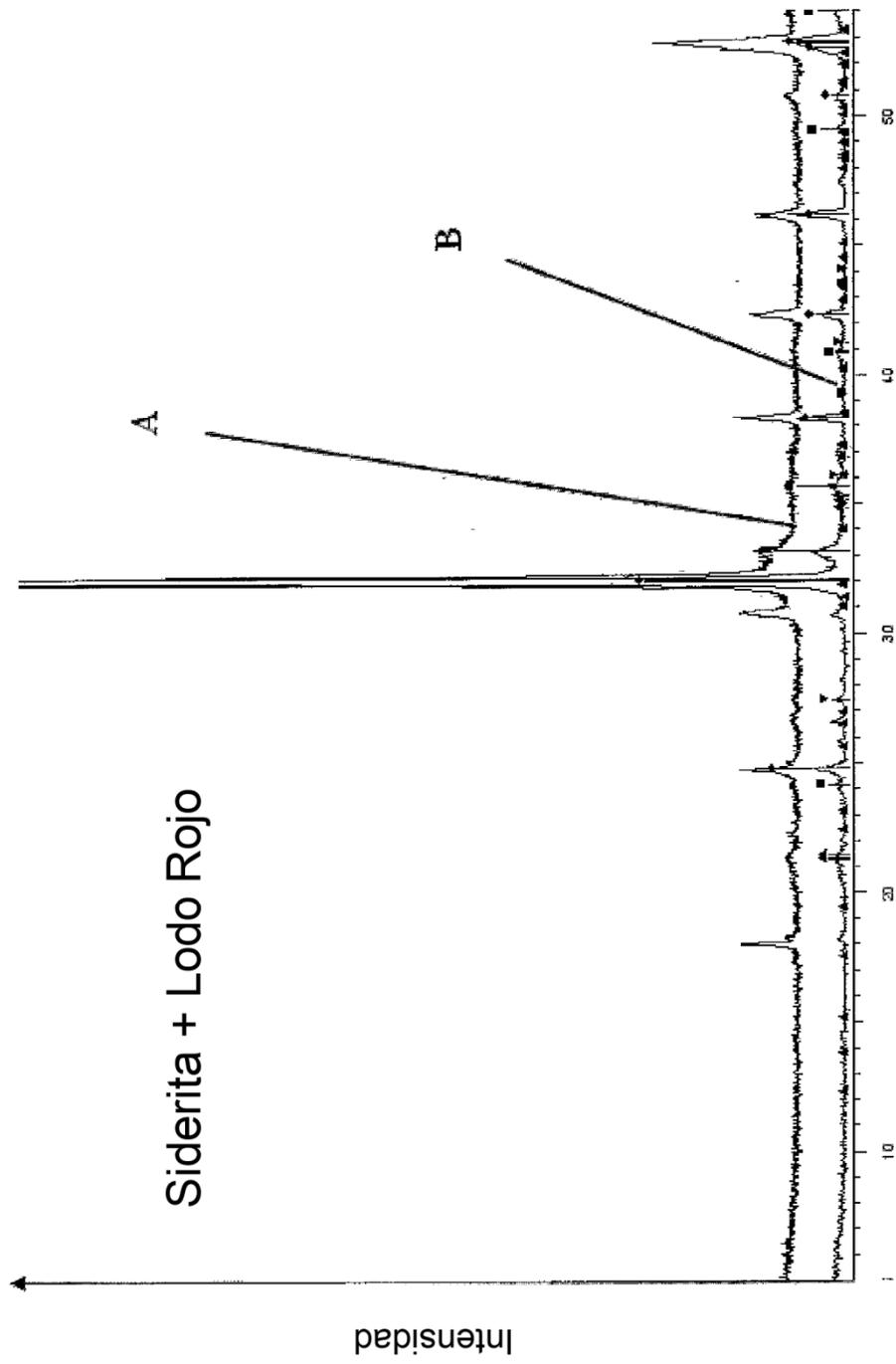
Fig. 6

Ángulo de Difracción 2 Theta



Ángulo de Difracción 2 Theta

Fig. 7



Ángulo de difracción 2 Theta

Fig. 8

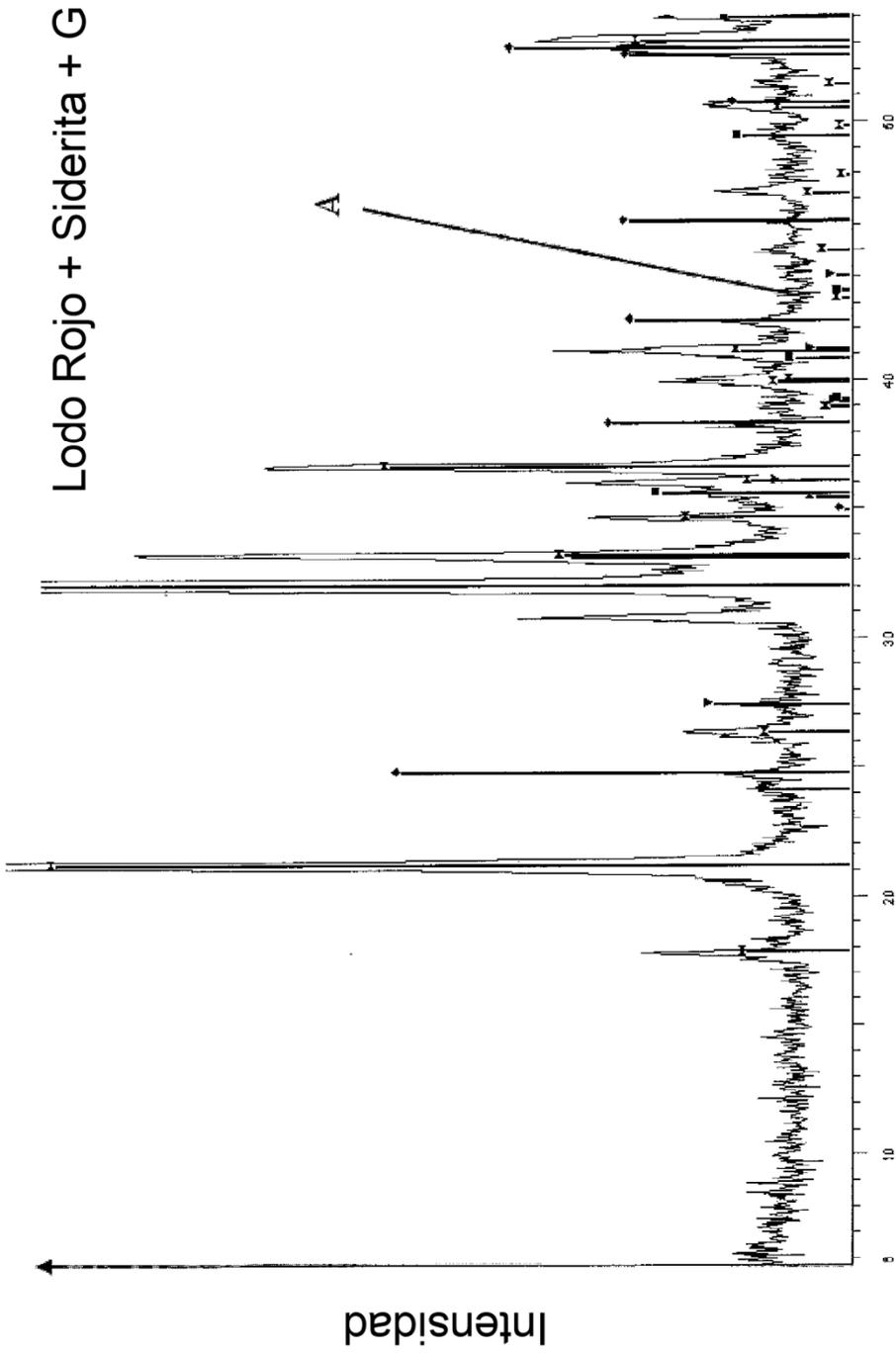


Fig. 9

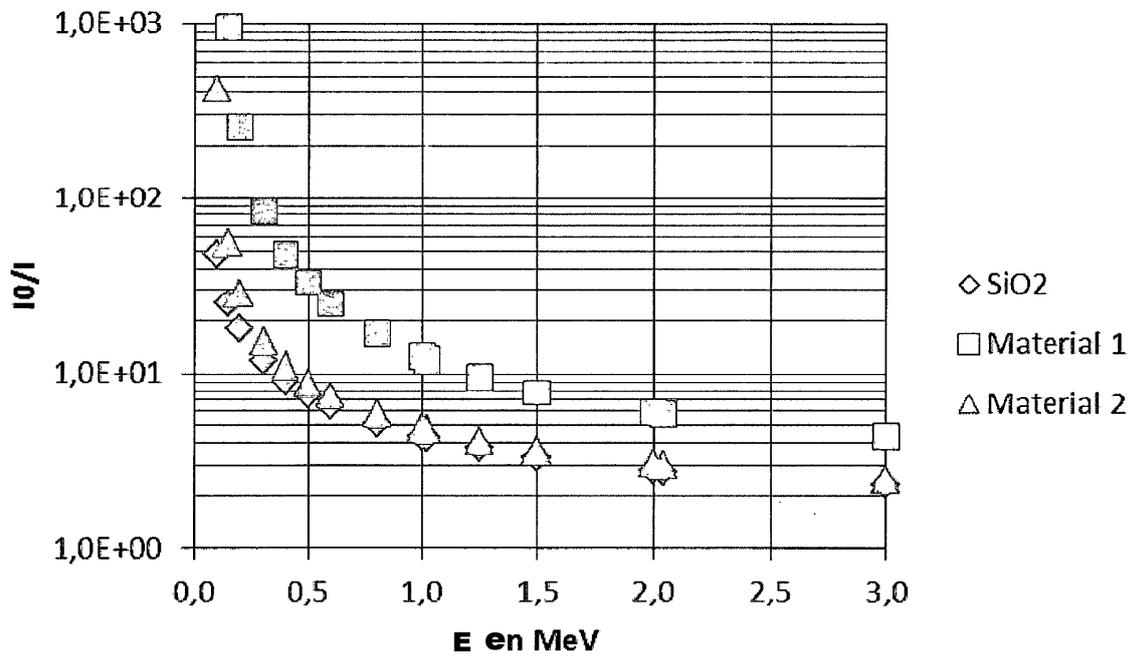


Fig. 10