

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 535**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)

C01F 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2014 PCT/DE2014/000014**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114284**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2014 E 14738718 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2948503**

54 Título: **Novedoso agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, basado en lodo rojo recarbonatado, modificado químicamente**

30 Prioridad:

22.01.2013 DE 102013001520

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

13.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ROCKTÄSCHEL, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 681 535 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

Novedoso agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, basado en lodo rojo recarbonatado, modificado químicamente

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a un agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos producido a partir lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-HT) que puede ser utilizado como retardador de llama en la gama de altas temperaturas, así como a un agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos producido a partir de lodo rojo carbonatado y rehidratado, modificado, (MR2S-NT) que puede utilizarse como agente ignífugo tanto en un rango de bajas temperaturas como en el rango de altas temperaturas, refiriéndose también a los métodos para producir los mismos y a su uso como retardadores de llama. La invención hace referencia además a un sistema de material ignífugo y a los métodos de producción del mismo. Además, el agente ignífugo objeto de la invención puede utilizarse en más aplicaciones, como por ejemplo el campo del aislamiento térmico y almacenamiento del calor, en el aislamiento acústico y en apantallamiento de las ondas electromagnéticas, como sustituto de la barita y del trióxido de antimonio.

15 Antecedentes de la invención

INHIBICIÓN DE LA LLAMA

Los agentes ignífugos son retardadores del fuego cuya finalidad es limitar, retardar o evitar la propagación de incendios.

20 Se emplean agentes ignífugos en los lugares en los que hay fuentes de ignición o en aquellos lugares en los que el uso de materiales combustibles constituye un riesgo de seguridad.

Las cada vez mayores exigencias en cuanto a seguridad y el uso cada vez mayor de plásticos de alta calidad en lugar de metales y aleaciones metálicas, por ejemplo en la industria de la construcción, en la fabricación de automóviles y aeronaves y en su acondicionamiento interior resultan en una cada vez mayor necesidad de agentes ignífugos.

25 El modo de acción de los agentes ignífugos se basa en distintos efectos:

- interrupción de la reacción en cadena de los radicales de los gases producidos durante la pirolisis del material;
- formación de un recubrimiento protector de material carbonizado (intumescencia), para evitar el acceso de oxígeno y de calor;
- 30 - enfriamiento del proceso de combustión por el inicio de una descomposición endotérmica o evaporación del agua ligada.
- disolución de los gases combustibles por sustancias gaseosas inertes (como por ejemplo CO₂ que se produce por descomposición endotérmica de carbonatos;
- licuefacción, es decir, formación de un fundido que fluye fuera de la zona de incendio y a su vez reduce la superficie del mismo.

La mayor parte de agentes ignífugos desencadenan uno o más de los mencionados efectos químico-físicos:

Por tanto, pueden distinguirse los 4 tipos siguientes de agentes ignífugos:

- agentes ignífugos aditivos - se incorporan en las sustancias combustibles;
- agentes ignífugos reactivos - sustancias que son componentes del material por la polimerización a plásticos;
- 40 - agentes ignífugos inherentes - el material es, per se, resistente a la llama;
- recubrimientos - el agente ignífugo se aplica como un recubrimiento sobre la sustancia combustible desde el exterior.

En este caso, en los agentes ignífugos reactivos, existen tres enfoques principales distintos para alcanzar un determinado nivel de efecto ignífugo en sistemas poliméricos:

- Sistemas FR intumescentes (Del inglés: flame retardant/retardador de llama): Por ejemplo derivados de melamina con polímeros;

5 - Sistemas FR libres de halógenos: En particular hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH), polifosfato de amonio (APP); y/o

- Sistemas FR que contienen halógenos: Por ejemplo cloruro de polivinilo (PVC) con trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y/o FR orgánicos con halógenos con trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y polímero.

10 Ciertos agentes ignífugos reactivos e inherentes importantes, y también de los aditivos han sido criticados por motivos de toxicidad, en particular por la formación de gases tóxicos o nocivos para el medio ambiente durante el proceso de descomposición y en este momento están siendo sometidos a una estricta evaluación de riesgos. Esto es aplicable en particular a los agentes ignífugos que contienen halógenos, por lo que existe una gran demanda de los llamados retardadores de llama de cero halógenos (OHFR) y concretamente, han cobrado importancia y lo siguen haciendo los agentes ignífugos inorgánicos.

15 El hidróxido de aluminio (ATH) es el agente ignífugo inorgánico más importante en cuanto a cantidad. Inicialmente, el ATH se utilizó en sistemas de poliolefinas, en particular en aplicaciones en el campo de los hilos y cables.

20 Desde los años setenta del pasado siglo se vienen probando alternativas a estos agentes, como por ejemplo el hidróxido de magnesio (MDH), que tiene una temperatura de descomposición más elevada y que se ha utilizado y se sigue utilizando como carga OHFR en sistemas como polipropileno y poliamidas. Las desventajas del MDH son, por una parte, su comparativamente elevado precio y por otra parte, los problemas que presenta a temperaturas de procesado por encima de 300 °C, ya que los productos que hay en el mercado se descomponen cuando aún están siendo sometidos a la eliminación del agua.

25 A la vez que el ATH, aparecen el polifosfato de amonio (APP) y sus derivados, pero presentan, entre otras, la desventaja de que son susceptibles a contener humedad (tests de inmersión en agua de componentes eléctricos) y comienzan a liberar amoníaco a 170 °C.

En los termoplásticos técnicos como por ejemplo poliamidas y poliésteres, se han utilizado, además del hidróxido de magnesio, derivados de la melamina como el isocianurato de melamina, cianurato de melamina y polifosfato de melamina.

30 Además, con factores de carga de hasta 65 % en peso de la respectiva carga OHFR en el compuesto polimérico ignífugo, que pueden ser necesarios para, por ejemplo, alcanzar una determinada clase de reacción al fuego (por ejemplo UL 94 vertical V-0), aparecen problemas técnicos en relación con el procesado (comportamiento frente a la extrusión) así como problemas con el perfil de propiedades (descenso de los valores eléctricos y mecánicos comparados con los del polímero sin carga). Estas dificultades aumentan a factores de carga superiores -

35 virtualmente de manera exponencial - e imponen grandes exigencias tanto al equipo de elaboración de compuestos como a los operadores del mismo. Esta afirmación es de aplicación en mayor medida aún a la llamada Directiva de Protección en la Construcción ("CPD") (véase prEN 50399), la que, para clasificar los compuestos FR en las llamadas "Euro Clases" impone la aplicación más estricta de nuevos ensayos FR. A semejantes grados de carga, los compuestos poliméricos ignífugos no pueden implantarse técnicamente en la

40 práctica y no pueden procesarse. Además, en el transcurso del desarrollo de compuestos poliméricos OHFR conformes con la directiva CPD se ha descrito la utilización como sinergistas de las llamadas nanoarcillas, introducidas técnicamente en el mercado, por ejemplo bajo las marcas comerciales Cloisite ® y Nanofil ®.

Teniendo en cuenta que los sistemas de compuestos poliméricos resultantes cada vez son más complejos y caros, los inventores de la presente invención han ido por un camino completamente diferente.

Es conocido que el lodo rojo, que se produce como producto de desecho en el proceso Bayer de extracción de hidróxido de aluminio (ATH) de la bauxita tiene importantes características OHFR. 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 puede representarse como bauxita menos ATH, es una sustancia extremadamente heterogénea en lo que respecta a su composición química y mineralógica, sus propiedades endotérmicas, su valor de 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 de 170 - 180 °C de modo que se establezca una presión de 6 a 8 bares. El proceso de digestión en tubo fue desarrollado para acortar el tiempo de reacción de 6 a 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 temperaturas más elevadas de la digestión en tubo influyen también en la composición del lodo rojo. Por ejemplo, en el sistema hidróxido/oxihidróxido de hierro del proceso de digestión en tubo, el equilibrio está desplazado casi por completo hacia el hematites (Fe_2O_3). Dada la heterogeneidad del lodo rojo (RM), las posibilidades económicamente viables de su uso son limitadas, por lo que predominantemente debe ser eliminado con residuo en vertederos de residuos.

En la patente WO 2012/126487 A1 se describe un sistema OHFR basado en lodo rojo rehidratado modificado (MR2S), que es apropiado como un sistema OHFR económico para aplicaciones técnicas en el campo de los cables y conductores o para aplicaciones en la 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 - 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 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 a 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.

No obstante, en el contexto de la presente invención, la gama de temperaturas entre 220 °C y 350 °C se clasifica como la gama de bajas temperaturas y MR2S adquiere el sufijo NT (baja temperatura) y se denomina MR2S-NT).

Existe una cada vez mayor necesidad de sustancias que presenten su efecto retardador de llama en rangos de temperaturas elevadas, los llamados retardadores de llama de altas temperaturas (HT). En el contexto de la presente invención, el rango de temperaturas entre 350 °C y 500 °C se clasifica como rango de altas temperaturas.

Breve resumen de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un agente ignífugo, libre de halógenos, económico, que presente un efecto retardador de llama en el rango de altas temperaturas y de una manera especialmente ventajosa, tanto en el rango de altas temperaturas como en el de bajas temperaturas.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que un sistema OHFR que es adecuado para el rango de altas temperaturas puede producirse a partir de lodo rojo mediante una modificación distinta a la descrita en WO 2012/126487 A1, es decir, mediante una recarbonatación.

Mediante reducción del lodo rojo en un medio ácido es posible obtener 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 NaHCO_3 , Na_2CO_3 o CaCO_3 . Sin ánimo de adherirse a una teoría, los inventores asumen que mediante la recarbonatación del lodo rojo con formación de carbonato de hierro II puede obtenerse un agente ignífugo para altas temperaturas (HT) que presente su efecto endotérmico por la división en óxido y CO_2 , hasta a temperaturas de más de 500 °C. Además de la reacción endotérmica, el CO_2 liberado actúa como agente ignífugo.

15 La presente invención, por tanto, hace referencia a un agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado, modificado (MKRS-HT) con una composición mineralógica 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,
- 20 - 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.

25 Puesto que este producto se produce por recarbonatación recibe el nombre de MKRS (lodo rojo recarbonatado modificado, por sus siglas en alemán). 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.

Además, se ha constatado que un agente ignífugo inorgánico libre de halógenos particularmente ventajoso, que es adecuado tanto para el rango de altas temperaturas como para el de bajas temperaturas, constituyendo por tanto un retardador de llama de uso universal para una gama muy amplia de temperaturas, puede obtenerse a partir de lodo rojo por rehidratación y recarbonatación.

30 El lodo rojo carbonatado modificado puede ser, particularmente, 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.

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 adicional del efecto retardador de llama por 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 tales 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 CO_2 , a su vez retardador de llama.

La presente invención hace referencia, además, al método para producir el agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado, modificado (MKRS-HT) que comprende los pasos de:

- 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).

La presente invención hace referencia, además, al método para producir el agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado, modificado (MKRS-HT) que comprende los siguientes pasos:

- 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-HT).

De este modo, el carbonato de hierro (II) puede someterse fácilmente a modificaciones por métodos físicos y/o químicos para obtener características específicas para cada aplicación.

La presente invención hace referencia, además, a un sistema de material ignifugado que comprende un material combustible y un agente ignífugo según la invención.

La presente invención hace referencia, además, al uso de un agente ignífugo según la invención, como retardador de llama para materiales combustibles, en particular materiales de construcción combustibles, caucho, materiales de aglomerado, plásticos, en particular revestimientos de cables, compuestos para el aislamiento de cables o compuestos para el relleno de cables.

La presente invención hace referencia, además, a un método para producir un sistema de material ignifugado que comprende los siguientes pasos:

- a) proporcionar un material combustible,
- b) revestir o mezclar el material combustible con un agente ignífugo según la invención y con ello
- c) obtener el sistema de material ignifugado.

Además, se ha constatado que el lodo rojo recarbonatado y rehidratado, modificado químicamente, así como mezclas del mismo poseen una densidad de aproximadamente $3,8 - 3,9 \cdot 10^3 \text{ kg / m}^3$ y por tanto, próxima al BaSO_4 (barita), que posee una densidad de $4,43 \cdot 10^3 \text{ kg / m}^3$. Por su peso específico, el BaSO_4 se utiliza entre otras cosas como carga pesada en plásticos. Si el lodo rojo o sus variantes químicamente modificadas MR2S-NT o MKRS-HT o mezclas de las mismas se utilizan en lugar de barita, el plástico elaborado de esta manera adquiere simultáneamente una característica retardadora de llama y por lo tanto, se produce un doble efecto.

Además el lodo rojo recarbonatado y rehidratado, químicamente 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, materiales de construcción llevan estos productos, además del efecto retardador de llama, se dará también un efecto aislante 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 derrubios, hormigón, tableros de yeso, etc. en cuyo caso poseen su aislamiento acústico correspondiente.

Además, la presente invención hace referencia al ventajoso empleo del agente ignífugo objeto de la invención y/o mezclas del mismo, en particular mezclas con lodo rojo como carga, sustituto, sinergista, estabilizador térmico, acumulador de calor, aislante térmico, aislante acústico y/o como material para atenuar o apantallar la radiación electromagnética.

Otros desarrollos ventajosos de la presente invención son, en cada caso, objeto de realizaciones y reivindicaciones subordinadas.

Las realizaciones según la presente invención pueden poseer una o más de las características que se indican a continuación.

- 5 Algunas o todas las realizaciones según la presente invención pueden presentar una, varias o todas las ventajas que se indican a continuación.

Descripción detallada de la invención

- 10 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 el contexto de la presente invención. Dentro del contexto de la presente invención, estos términos se entenderá que incluyen en particular agentes ignífugos no tóxicos, libres de halógenos, en particular lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) o lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado.

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

- 15 En el contexto de la presente invención por "rango de altas temperaturas" se entenderá el rango de temperaturas entre 350 °C y 500 °C.

- 20 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 presente en el objeto por fuego o por calor se evite o se retarde. En particular, el agente retardador de llama está asociado de manera permanente al material combustible, por ejemplo mediante mezclado o mediante la aplicación como recubrimiento.

- 25 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, TPA, TPU, etc., resinas de ésteres vinílicos y asfalto. "Combustible" e "inflamable" se entenderá que son sinónimos en este contexto.

- 30 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 a la presente como parte integral de esta solicitud. Por lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) se entenderá un producto que se produce a partir del lodo rojo (RM) por recarbonatación y opcionalmente mediante secado, triturado, aditivado de otras sustancias, recubrimiento de la superficie, etc. Por lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado se entenderá un producto que se produce a partir del lodo rojo (RM) por recarbonatación y rehidratación y opcionalmente mediante secado, triturado, aditivado de otras sustancias, recubrimiento de la superficie, etc.

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

- 40 En el agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos producido a partir de lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es referiblemente de 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, o 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.

5 La presente invención hace también referencia a un agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado y rehidratado, modificado (MR2S-NT) con una composición mineralógica de

- un 10 a un 50% 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,

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.

15 En el agente ignífugo inorgánico libre de halógenos producido a partir de lodo rojo recarbonatado 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 referiblemente 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.

20 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 más oxihidróxidos de hierro con respecto a los óxido de hierro también es 2 y suponiendo que todos los compuestos de hierro están presentes o como carbonato de Fe (II), hidróxido de hierro, oxihidróxido de hierro, o 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 agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado 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 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.

35 A no ser que se indique explícitamente otra cosa, las siguientes afirmaciones son aplicables tanto a los agentes ignífugos inorgánicos libres de halógenos producidos a partir de lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) como a los agentes ignífugos inorgánicos libres de halógenos, según la invención, producidos a partir de lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado (MR2S-NT), que colectivamente también se designan a continuación simplemente como "lodo rojo modificado" o "agente ignífugo (objeto de la invención)".

40 La composición mineral del lodo rojo modificado comprende:

- 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,

5 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.

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.

10 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 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.

En este caso, cada uno de los rangos indicados arriba pueden combinarse.

15 "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. En particular y debido 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.

20 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.

25 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.

30 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 recarbonatado y rehidratado modificado (MR2S-NT) se indica en la Tabla 3.

Tabla 1

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

Tabla 2

MKRS - HT	
5	Compuestos de hierro relación en peso del carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro, al menos de 1
	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
10	humedad residual preferiblemente inferior o igual a 0,4 % en peso

Tabla 3

MR2S-NT	
15	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.
	compuestos de aluminio relación en peso de la suma de hidróxido de aluminio y de oxihidróxido de aluminio con respecto al óxido 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
20	tamaño medio de partícula (d 50) preferiblemente inferior o igual a 50 µm, preferiblemente 0,5 - 10 µm
	humedad residual preferiblemente inferior o igual a 0,4 % en peso

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 una matriz polimérica. De este modo puede simplificarse la incorporación del lodo rojo modificado al material combustible a proteger, que generalmente posee una matriz polimérica, y mejorar la unión de los componentes. Asimismo, de esta manera puede controlarse de forma específica el perfil característico del compuesto polimérico.

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 agente ignífugo está presente en combinación con sinergistas, concretamente organoarcillas (nanoarcillas), compuestos de estaño y boratos.

Del mismo modo, es preferible que el agente ignífugo 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 de un 10 a un 50% en peso, más preferiblemente de un 15 a un 40% en peso.

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.

La presente invención hace referencia, además, al uso de un agente ignífugo según la invención como retardador de llama para materiales combustibles, en particular materiales de construcción combustibles, caucho,

materiales de aglomerado, plásticos, en particular revestimientos de cables, compuestos para el aislamiento de cables o compuestos para el relleno de cables.

La presente invención hace referencia, además, a un sistema de material ignifugado que comprende un material combustible y un agente ignífugo según la invención.

5 El material combustible puede ser en particular material de construcción, un producto de caucho, paneles de aglomerado, un revestimiento de fachada o un producto plástico, en particular un revestimiento para cables, un compuesto para el aislamiento de cables o un compuesto para relleno de cables.

10 El sistema de material ignifugado contiene el agente ignífugo en una proporción preferiblemente de 3 a 95 % en peso, más preferiblemente de 5 a 90 % en peso, más preferiblemente de 10 a 80 % en peso, más preferiblemente de 20 a 75 % en peso, más preferiblemente de 25 a 70 % en peso, en particular de 30 a 60 % en peso.

15 En una modificación, el agente ignífugo utilizado en el sistema de material ignifugado comprende preferiblemente el lodo rojo modificado según la invención en una proporción de 30 a 100 % en peso, más preferiblemente de 40 a 95 % en peso, más preferiblemente de 50 a 90 % en peso, más preferiblemente de 60 a 85 % en peso, y la respectiva proporción restante de 0 a 70 % en peso, preferiblemente de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso, más preferiblemente de 15 a 40 % en peso, está formada por otra composición retardadora de llama. En este caso resulta ventajoso que la composición retardadora de llama adicional comprenda una sustancia orgánica, no tóxica, que reaccione endotérmicamente como APP, MC, MIC, etc., y/o un sinergista. En este caso, resulta igualmente ventajoso que la composición retardadora de llama adicional comprenda hidratos de sales, hidróxidos, oxihidróxidos y carbonatos, oxicarbonatos, así como hidroxicarbonatos.

20 La presente invención hace referencia, además, a un método para producir un sistema de material ignifugado que comprende los siguientes pasos:

- a) proporcionar un material combustible,
- b) recubrir o mezclar el material combustible con un agente ignífugo según la invención y con ello
- 25 c) obtener el sistema de material ignifugado.

En este caso resulta ventajoso que antes del recubrimiento o el mezclado del paso b), el agente ignífugo sea tratado físicamente, en particular triturado o desaglomerado, preferiblemente junto con sinergistas, en particular organoarcillas (nanoarcillas), compuestos de estaño y boratos, y/o al menos otro aditivo retardador de llama más. El agente ignífugo al que se hace referencia en el paso b) es, preferiblemente, sometido a una modificación superficial. Esto tiene lugar preferiblemente antes del recubrimiento o mezclado con el material combustible.

30 La modificación superficial del agente ignífugo preferiblemente consiste en proporcionar a la superficie del agente ignífugo 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.

Es igualmente ventajoso que, concretamente cuando el agente ignífugo objeto de la invención se utiliza en sistemas elastoméricos, termoplásticos y termoendurecibles, se añadan durante el procesado sinergistas de las llamadas "mezclas maestras" (concentrados de sustancias activas) en forma líquida, de pasta o de granulado.

40 La presente invención hace referencia, además, al método para producir el agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo recarbonatado, modificado (MKRS-HT) que comprende los pasos de:

- 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).

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).

5 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 en un pH de 4,5 a 5,5.

Los carbonatos de preferencia que pueden emplearse en el paso c) son carbonatos alcalinos, carbonatos ácidos alcalinos y carbonatos alcalinotérreos, en particular el carbonato de sodio (Na_2CO_3), el carbonato ácido de sodio (NaHCO_3) y el 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.

10 El agente ignífugo inorgánico, libre de halógenos, objeto de la invención, producido a partir de lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado puede producirse a partir del lodo rojo recarbonatado 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 recarbonatado y rehidratado modificado.

15 No obstante, llevando a cabo la reacción de forma adecuada, es posible también realizar la recarbonatación y la rehidratación al lodo todo rojo para obtener el lodo rojo recarbonatado 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

20 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.

25 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.

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

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.

35 El agente ignífugo inorgánico libre de halógenos objeto de la invención producido a partir de RM (re)carbonatado y rehidratado modificado, o de RM (re)carbonatado modificado puede producirse también rehidratando solo el RM y transformando aisladamente los compuestos de hierro (III) o hierro (II) en carbonato de hierro (II) y mezclándolos después de forma arbitraria. El carbonato de hierro (II) producido en aislamiento puede tratarse

40 física y/o químicamente para conseguir efectos específicos para distintas aplicaciones. Los productos finales pueden producirse de ambas maneras y ser químicamente idénticos.

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.

5 Producción de lodo rojo modificado:

Ejemplos

Ejemplo 1

10 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 .

15 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 añadieron 0,05 moles de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (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 PXRD 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.

20 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.

25 Ejemplo 2

El equipo utilizado es preferiblemente una torre de pulverización convenientemente equipada (de NIRO Atomizer, Copenhague). En este caso, el material secado y opcionalmente modificado simultáneamente en su superficie, 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 corriente abajo.

Torre de pulverización:

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.

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 a 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).

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

- 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).
- 5 Si la torre de pulverización se emplea sin la modificación superficial del 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 la gestión del proceso descrita anteriormente).
- Opcionalmente, la "desaglomeración" se lleva a cabo en un molino de púas fijo (de Alpine) conectado corriente 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 prácticamente 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:*
- El secado y el ajuste de un producto a escala nanométrica tiene lugar preferiblemente en el Swirl Fluidizer.
- 20 La modificación superficial opcional se lleva a cabo exclusivamente en el mezclador de fluidos (mezclador rápido) conectado corriente abajo.
- En este caso pueden emplearse una pluralidad de agentes modificadores de la superficie de consistencia sólida, líquida o pastosa. Es posible una polimerización in situ en la superficie del sistema OHFR, por ejemplo MR2S-NT o MKRS-HT.
- 25 En el Swirl Fluidizer, bajo las mismas condiciones de gas de proceso que en la torre de pulverización, el material objeto de 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.
- El proceso es controlado de forma precisa, de modo que el producto sea producido a escala nanométrica, mediante 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.
- 30 Si ha de llevarse a cabo una modificación de la superficie, el material secado (contenido de humedad residual normalmente de 0,05%) es medido e introducido en el mezclador de fluidos conectado corriente abajo mediante una válvula rotativa y se realiza el revestimiento allí según la descripción de "modificación de la superficie A, B, C y D".
- 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 la correspondiente temperatura de reacción.
- 40 El mezclador de enfriado enfría el producto hasta la temperatura ambiente de modo que el producto pueda ser ensacado inmediatamente sin necesidad de un almacenaje intermedio en un silo.

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

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.

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 recarbonatado en la dirección de la siderita (ejemplo según la invención: lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT)). La reacción endotérmica tiene lugar entre 350 °C y 500 °C, es decir en el rango de altas temperaturas.

La Figura 5 muestra curvas DTA y TG de lodo rojo que ha sido rehidratado en la dirección de la goethita y también recarbonatado en la dirección de la siderita (ejemplo según la invención: lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado (MKRS-HT/MR2S-NT)). La reacción endotérmica para los hidróxidos/oxihidróxidos goethita/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:

La 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:

Tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° X: 0.0 mm Operations: Import

Diagrama de líneas B:

Tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm operations: Y Scale Add 125 I Background 0.000,1.000 I Y Scale Mul 2.000 I Smooth 0.161 I Import

Leyenda:

■ 00 033 0664 (*) - Hematites, syn - Fe₂O₃ - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13.74890 - alpha 90,000 - beta 90,000 - gamma 120,000 - primitive - R-3c (167) - 6 - 301,926 - I/lc PDF

● 01-070-2038 (C) - gibbsita - Al(OH)₃ - Y: 7.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 8.68400 - b 5.07800 - c 9.73600 - alpha 90.000 - beta 94.540 - gamma 90.000 - primitive - P21/n (14) - 8 - 427.985 - I/lc PDF 1.8 - F30=6

▲ 00-049-0007 (*) - silicato de sodio y aluminio - Na_{1.15}Al_{11.15}Si_{0.85}O₄ - Y: 0.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 10.30800 - b 14.22600 - c 10.21400 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - 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 diagramas de líneas muestran:

Diagrama de líneas A:

Tipo: PSD fast scan - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 1.544 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0 0Aux1: 0 0 - Au Operations: Y Scale Add 83 ~ Range Op. A+B Import

5 Diagrama de líneas B:

Tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° operations: Import

Leyenda:

- 10 ■ 00-033-0664 (*) - Hematites, syn - Fe_2O_3 - Y: 21.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13.74890 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - primitive - R-3c (167) - 6 - 301.9
- ▼ 00-021-1276 (*) - rutilo, syn - TiO_2 - Y: 8.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/ Ic
- ▶ 01-081-0463 (C) - goethita, syn - $\text{FeO}(\text{OH})$ - Y: 34.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.61580 - b 9.95450 - c 3.02330 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.915

15

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

Diagrama de líneas A:

20 Tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 16. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0 Operations: Y Scale Add 167 I Import

Diagrama de líneas B:

Tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: Operations: Import

25 Leyenda:

- 00-033-0664 (*) - Hematites, syn - Fe_2O_3 - Y: 1.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13.74890 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - primitive - R-3c (167) - 6 - 301.926 - I/ Ic PDF
- 30 ◆ 01-083-1764 (C) - siderita - $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ - Y: 4.79 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.69160 - b 4.69160 - c 15.37960 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - primitive - R-3c (167) - 6 - 293.169 - I/ Ic PDF 3.6
- ▲ 00-049-0007 (*) - silicato de sodio y aluminio - $\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ - Y: 0.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 10.30800 - b 14.22600 - c 10.21400 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - Pc21b (
- 35 ▼ 00-021-1276 (*) - rutilo, syn - TiO_2 - Y: 0.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/ Ic PDF 3.4 - F3

40 La Figura 9 (diagrama 4) muestra el diagrama radiográfico de un lodo rojo que ha sido recarbonatado en la dirección de la siderita y rehidratado en la dirección de la goethita (ver las curvas DTA y TG en la Figura 5). Los diagramas de líneas muestran:

Diagrama de líneas:

33 % lodo rojo + 33 % siderita + 33 % goethita - tipo: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - end: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2Theta: 5.000 ° - Theta Operations: Import

Leyenda:

- 00-033-0664 (*) - Hematites, syn - Fe_2O_3 - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406- Rhombo.H.axes - a 5.03560- b 5.03560- c 13.74890- alpha 90.000 -beta 90.000- gamma 120.000- primitive - R 3c (167) -6- 301.926- I/lc PDF
- ◆ 01-083-1764 (C) - siderita - $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ - Y: 6.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.691 60 - b 4.69160 - c 15.37960 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - primitive - R-3c (167) - 6 - 293.169 - I/lc PDF 3.6
- ▼ 00-021-1276 (*) - rutilo, syn - TiO_2 - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/lc PDF 3.4 - S
- ▶ 01-081-0463 (C) - goethita, syn - $\text{FeO}(\text{OH})$ - Y: 3.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.61580 - b 9.95450 - c 3.02330 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.91 5 -I/lc PDF 2.

Discusión

- 15 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.

- 20 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) en 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 recarbonatado. En todos los casos se ha utilizado lodo rojo producido en el digestor de tubo (270 °C/60 bar).

- 30 En la recarbonatación se produce predominantemente siderita y en la rehidratación predominantemente se produce gibbsita/boehmita y especialmente goethita.

- 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 NaHCO_3 , Na_2CO_3 o CaCO_3 . 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 recarbonatación.

- 40 Así pues, realizando la recarbonatación y la rehidratación una después de la otra o bien mezclando lodo rojo recarbonatado 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 recarbonatado 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.

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.

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.

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

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, y agentes OHFR de altas temperaturas como, preferiblemente, carbonato de hierro (II), es posible controlar el ignifugado o la propagación del fuego inherente al sistema y conseguir con ello el efecto OHFR óptimo para cada sistema polimérico o para cada sistema de compuestos FR.

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 recarbonatado 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.

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

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 modificado. En el campo de la protección frente a la llama a altas temperaturas, productos para el rango de bajas temperaturas como el ATH, la goethita, la lepidocrocita y la akaganeita no son apropiados ya que dichos productos se descomponen ya durante el procesado. Es posible producir lodos rojos que están rehidratados y/o recarbonatados de forma concreta y 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.

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 en la interfase (efecto de compatibilización).

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

1) Modificación de la superficie A:

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:

1 % en peso de EDENOR C 12 / 98-100 (Henkel, Alemania),

1,5 % en peso de SFR 100 (General Electric Silicones, Schenectady, NY, USA), basado en la masa total de los componentes no poliméricos.

3) *Modificación de la superficie C:*

- 5 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),
 basado en la masa total de los componentes no poliméricos.

4) *Modificación de la superficie D:*

- 10 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),
 basado en la masa total de los componentes no poliméricos.

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.

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 corriente abajo.

- 20 Este material es caracterizado mediante tecnología de polvos y se utiliza posteriormente en los compuestos poliméricos descritos a continuación.

Los materiales OHFR descritos según la invención son duraderos en el tiempo y con las modificaciones descritas no tienen fecha de caducidad aparente, presuponiendo un almacenamiento adecuado en un lugar seco y preferiblemente cerrados en su embalaje original. Debido a la distribución del tamaño de partícula, el riesgo de

- 25 separación total o parcial permanente debido, por ejemplo, a procesos de transporte o a la descarga desde el silo o la balanza de la unidad de preparación de composiciones no existe, como sucede en el caso de las composiciones de FR mezcladas a partir de componentes individuales con valores medios de tamaño de partícula diferentes (d50). Los materiales OHFR según la invención descritos previamente, pueden utilizarse tal cual están, es decir, sin presecado por ejemplo. Especialmente, los materiales OHFR según la invención de las
 30 variantes con la superficie modificada no absorben humedad del aire ambiental y por tanto pueden utilizarse tal como están, sin necesidad de presecado.

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

Materiales de ensayo utilizados:

35 *Polímeros*

- 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

40 *Retardador de llama*

- 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)
- pentabromodifenileter p.a. y trióxido de antimonio p.a. (muestra cero)
- MR2S-NT (muestras cero)
- 5 - MKRS-HT (muestra según la invención)
- MR2S-NT/MKRS-HT (muestra según la invención)

Aditivos/sinergistas

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

Equipo de procesado de compuestos

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

- 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
- 15 2) Extrusora corrotante de doble eje/husillo (DSE or SSE) Werner & Pfleiderer 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

- 20 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) y también "corriente abajo" donde la balanza de granulado polimérico actúa como balanza maestra.
- En el modelo con alimentación dividida, los agentes OHFR son dosificados al polímero a lo largo de las tres estaciones de dosificación.

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

30 Ensayos

- 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)
- 35 Resistencia al impacto [kg/m²] DIN EN ISO 8256 (aquí a(n))
- Índice de oxígeno [%] DIN EN ISO 4589-2 (aquí LOI)
- Resistencia al impacto Charpy [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 [Ω _x cm] (aquí SCR)
- MFI (Índice de fluidez en caliente) a X°C y Carga de peso y (kg) en (g/10 minutos)
- 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 los tipos de con poca fluidez en la extrusión.

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

Tabla 4:

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

Generalmente, todas las variantes de materiales OHFR según la invención pueden producirse en todas las máquinas/unidades de preparación de compuestos utilizadas en la industria (de los plásticos) para la producción de compuestos poliméricos con (elevadas) cargas de relleno 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.

15 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 su excelente capacidad de vertido, los materiales pueden ser añadidos a la máquina de preparación de compuestos extremadamente bien, tanto con equipo de dosificación volumétrica convencional, como (preferiblemente) con equipo de dosificación gravimétrico (los llamados "alimentadores por pérdida de peso", por ejemplo, de K-Tron-Soder o de Brabender).

20 Ejemplos

Ejemplos para EVA:

0) Formulación básica como muestra cero

Formulación:

	EVA 00119	40%
25	ATH	60%

Resultados:

	TS:	8,9
	TR:	6,5
	EL:	1,8
30	SCR:	E 13
	MFI (190 /10):	1,6
	UL 94 V (3,2 mm):	V-0
	LOI:	28

Comentario:

35 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.

1)

Formulación:

	EVA	40%
40	MKRS-HT	60%

Resultados:

	TS:	9,8
--	-----	-----

ES 2 681 535 T3

EL:	1,6
SCR:	E 14/E 12
UL 94 V (3,2 mm):	(V-2)*
LOI:	26
5 MFI (190/10):	1,4

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

Comentario:

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

2)

Formulación:

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

15 Resultados:

TS:	14,4
EL:	1,5
SCR :	E 15 E 14
UL 94 V (3,2 mm):	V-1
20 LOI:	29
MFI (190 /10):	2,3

Comentario:

En esta formulación se usa exclusivamente RM recarbonatado 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 igualmente mejorado. El compuesto puede utilizarse para muchas aplicaciones en el campo de conductores y cables.

3)

Formulación:

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

La mezcla de MRRS y nanoarcilla lleva la modificación de la superficie "A".

35 Resultados:

TS:	16,6
EL:	3,41
E-Mod:	189
SCR :	E 15/E 15
40 UL 94 V (3,2 mm):	V-0
LOI:	28

Comentario:

En esta formulación se ha utilizado una mezcla precisa de RM rehidratado modificado (MR2S-NT) y de RM recarbonatado modificado(MKRS-HT), es decir, un lodo rojo recarbonatado y rehidratado modificado con la modificación de la superficie "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.

4)

Formulación:

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

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

15 Resultados:

	TS:	15
	EL:	1,75
	SCR :	E 15/E 14
	UL 94V(1,6 mm):	V-0
20	LOI:	49

Comentario:

En esta formulación se usa un RM recarbonatado 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 extraordinarias en comparación con el estándar mencionado.

5)

Formulación:

	EVA	55%
	MKRS-HT escala nanométrica	18,5%
30	MDH	18,5%
	Nanoarcilla	5%
	Flamtard S	3%

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

Resultados:

35	TS:	19,6
	EL:	2,9
	SCR:	E 15 / E 15
	UL 94 V (1,6 mm):	V-0
	LOI:	41

40 Comentario:

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).

5 Ejemplos para PVC:

0) Formulación básica como muestra cero

Formulación:

	PVC DS 7060	24,7 %
	Plastificante DIOP	12,3 %
10	ATH Superfine SF4 ESD	61,7 %
	Irgastab EZ 712	1,3 %

Resultados:

	Tiempo hasta el inflamado (seg)	34
15	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

20 Comentario:

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

1)

Formulación:

	PVC DS 7060	24,7 %
25	Plastificante DIOP	12,3 %
	MKRS-HT	61,7 %
	Irgastab EZ 712	1,3 %

Resultados:

	Tiempo hasta el inflamado (seg)	69
30	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

35 Comentario:

En esta formulación se usa lodo rojo recarbonatado 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

40 Formulación:

	PP 8400	35%
--	---------	-----

ES 2 681 535 T3

	MDH	65%
	Resultados:	
	TS:	24,3
	TR:	10,8
5	EL:	0,021
	E-Mod:	[3400]
	a(n):	5,8
	UL 94 V (3,2 mm):	V-0
	MFI (230 /5) :	4,6
10	Comentario:	
	Esta formulación es el estándar de referencia basado en MDH que está aceptado en la industria de los plásticos.	
	1)	
	Formulación:	
15	PP 8400	35%
	MKRS-HT	65%
	Resultados:	
	TS:	17,5
	EL:	0,23
20	UL 94 V (3,2 mm):	V-2
	MFI (230/5):	1,5
	Comentario:	
	En esta formulación se usa exclusivamente lodo rojo recarbonatado 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 aquí.	
25		
	2)	
	Formulación:	
	PP 8400	35%
	MKRS-HT	60%
30	Nano	5%
	Los componentes no poliméricos tienen la modificación de la superficie "D".	
	Resultados:	
	TS:	19,1
	EL:	0,56
35	a(n):	5,8
	UL 94 V (3,2 mm):	V-0
	MFI (230/5):	6,1
	Comentario:	
	En esta formulación, además del lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) se utiliza también una nanoarcilla como sinergista y un recubrimiento superficial según la formulación "D". Los valores mecánicos y los	
40		

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

5 Formulación:

PP 8400	63%
Pentabromodifenil éter	12 %
Trióxido de antimonio	5%
Mica	20%

10 Resultados:

TS:	23,6
EL:	0,023
a(n):	15,5
UL 94 V (1,6 mm):	V-2

15 MFI (230/5):

7

Comentario:

Constituye una formulación FR de poliolefina que sirve de muestra de comparación para la siguiente formulación.

1)

Formulación:

20 PP 8400	63%
Pentabromodifenil éter	6 %
Trióxido de antimonio	2 %
MKRS-HT	29%

Resultados:

25 TS:	25,8
EL:	0,17
a(n)	no se rompe (w.br.)
UL 94 V (1,6 mm):	V-0
MFI (230/5):	6

30 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 objeto de 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.

35 Ejemplos para poliamida:

0) Formulación básica como muestra cero

Formulación:

PA B3L	45%
MDH (H-7)	55%

40 Resultados:

E-Mod:	5000
--------	------

TS (TR): 58 (58)
 EL: 0,023
 a(n) : 21
 UL 94(3,2 mm): V-0

5 Comentario:

El PA B3L es un modelo modificado en cuanto a resistencia al impacto para una PA "técnica" de uso generalizado, que se emplea, entre otras, en aplicaciones FR tales como circuitos de protección FI. Esta formulación se considera el estándar de referencia de la poliamida ignífuga en la industria de los plásticos.

1)

10 Formulación:

PA B3L 45%
 MKRS-HT 55%

Resultados:

TS: 55
 15 TR: 55
 EL: 0,018
 E-Mod: 4520
 a(n): 19
 UL 94 V (3,2 mm): V-2

20 Comentario:

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

1)

Formulación:

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

Resultados:

TS (TR): 65 (65)
 EL: 0,09
 30 E-Mod: 5600
 a(n): 32
 UL 94V (3,2 mm): V-1 ; (1,6 mm): n.e.

Comentario:

35 En esta formulación, además del lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) se ha realizado la modificación superficial "A". La modificación de superficie A mejora bastante considerablemente en particular 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 exigentes técnicamente.

3)

40 Formulación:

PA B3L 45%

MKRS-HT	50%
Nanoarcilla	5%

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

Resultados:

5	TS:	63	
	TR:	63	
	EL:	0,29	
	E-Mod:	5500	
	a(n):	34	
10	UL 94 V (3,2 mm):	V-0	(1,6 mm): V-1

Comentario:

En esta formulación, además del lodo rojo recarbonatado modificado (MKRS-HT) se utiliza también una nanoarcilla como sinergista y la modificación superficial 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

Pueden obtenerse excelentes agentes retardadores de llama inorgánicos, libres de halógenos, mediante rehidratación y, según la invención por recarbonatación a partir de 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 residuos de gibbsita/boehmita o goethita y otros efectos sinergistas 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 recarbonatación del lodo rojo.

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 recarbonatación del lodo rojo.

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 mediante la realización de la reacción de forma especial o mediante mezclado, es posible cubrir ambos rangos de temperatura, siendo así, activos entre 220 °C y 500 °C.

Junto con las sustancias que están también presentes en el lodo rojo como silicatos, silicatos de aluminio, TiO₂, etc. que actúan igualmente de forma específica o sinérgica, se ofrecen unos novedosos y económicos productos OHFR que pueden ser producidos a medida para cada polímero. Los productos previamente disponibles 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 recarbonatación, cubren con un único producto rangos de temperatura entre 220 °C y 350 °C, 350 °C y 500 °C o 220 °C a 500 °C.

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 ser combinados con sinergistas como por ejemplo arcillas orgánicas (nanoarcillas), compuestos de estaño, ácido bórico, fluoropolímeros (menos del 5%), etc...

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 pentabromofenileter/trióxido de antimonio como muestras cero. Se utilizó MKRS-HT o MR2S-NT/MKRS-H como productos según la invención.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

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.

PVC

La formulación dada en el ejemplo 1) presenta una mejora en términos de valores ignífugos en comparación con el estándar basado en ATH.

PP

La formulación dada en el ejemplo 2) se corresponde en cuanto a valores mecánicos e ignífugos con el estándar. En el caso de PP con bromo orgánico retardador de llama, en la formulación 1) en comparación con la muestra cero, la cantidad de pentabromodifenil éter/óxido de antimonio se redujo a la mitad y se omitió la mica. Con este fin se integró MKRS-HT. 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.

Así pues, puede establecerse de forma general que el lodo rojo recarbonatado, modificado (MKRS-HT) o el lodo rojo rehidratado, modificado (MR2S-NT) o las mezclas de ambas 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 cubierta previamente por 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 producidos por modificación parece desplazar los intervalos de reacción en los que actúan los hidróxidos/oxihidróxidos de aluminio hacia rangos de temperaturas más elevadas.

La modificación superficial de la variante de MKRS-HT optimizada con siderita se produce por su excelente comportamiento en el 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.

Puede establecerse de forma general que con lodo rojo recarbonatado y/o rehidratado, modificado, es decir, con MKRS-HT o MR2S-NT o MKRS-HT/MR2S-NT pueden hallarse 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 a las propiedades ignífugas. Estos sistemas OHFR pueden mezclarse también con los productos existentes en el mercado, como ATH, MDH, brucita o huntita, etc..., para conseguir o reforzar efectos concretos.

SUSTITUTO DE LA BARITA

- 5 Además, de acuerdo con la invención, puede establecerse que el lodo rojo, el lodo rojo recarbonatado 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 efecto doble. Un ejemplo de dichas aplicaciones son los parachoques.

AISLAMIENTO ACÚSTICO

- 10 Además, de acuerdo con la invención, puede establecerse que el lodo rojo, el lodo rojo recarbonatado 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 acústico además del efecto retardador de llama. Así pues, aquí también hay un efecto doble. Ejemplos de aplicaciones de este tipo son concretamente los sistemas plásticos utilizados en la industria de la construcción.

- 15 El lodo rojo, el lodo rojo recarbonatado y rehidratado, modificado y las mezclas de ellos pueden ser añadidos a sistemas de materiales minerales como aislantes acústicos. Ejemplos de este caso serían paneles de yeso, pavimentos, hormigón, etc. Hay aplicaciones importantes, especialmente en el sector de la construcción.

- 20 En las afirmaciones previas y en las siguientes, el uso de la expresión "puede" o "puede ser" deberá entenderse como sinónimo de "preferiblemente" o "tiene preferiblemente" y deberán explicar más realizaciones según la invención.

Las realizaciones según la invención pueden presentar una o más de las características mencionadas anteriormente y/o de las que se mencionan a continuación.

SUSTITUTO DEL TRIÓXIDO DE ANTIMONIO, AISLAMIENTO TÉRMICO, ALMACENAMIENTO DEL CALOR, APANTALLAMIENTO DE LAS ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

- 25 Algunas o todas las realizaciones según la invención pueden presentar una, varias o todas las ventajas que se han indicado arriba y que se indican a continuación.

Los campos de aplicación ventajosos de preferencia del agente ignífugo según la invención, MKRS-HT y/o MR2S-NT son, además del efecto ignífugo libre de halógenos previamente descrito:

- la sustitución parcial o preferiblemente completa del trióxido de antimonio tanto en las formulaciones de PVC como también en formulaciones retardadoras de llama con halógenos orgánicos;
 - el aislamiento térmico: en particular cuando, además del aislamiento térmico en sus distintas configuraciones posibles, el efecto ignífugo del respectivo componente juega un papel importante.
 - el almacenamiento de calor: en particular cuando, además del almacenamiento de calor en todas sus configuraciones técnicas posibles, el aislamiento térmico y el efecto ignífugo de los respectivos componentes juegan también un papel;
 - el aislamiento acústico: en particular cuando, además del aislamiento acústico entran en juego características tales como la capacidad de almacenamiento del calor y/o el aislamiento acústico, y en particular, un mayor y/o fundamental efecto ignífugo; y/o
 - el apantallamiento frente a la radiación electromagnética: en particular cuando, además del efecto ignífugo, de almacenamiento y/o aislamiento térmico, ha de minimizarse el efecto de la radiación electromagnética resultante, por ejemplo, de diversas fuentes con distinta energía y de efectos de algún modo desastrosos para la integridad de los componentes eléctricos y/o electrónicos y/o sobre sistemas completos, así
- 30
- 35
- 40

como los efectos del llamado "electrosmog" o contaminación electromagnética sobre residentes y/o personas sensibles.

Estos campos de aplicación son importantes, en particular cuando, por ejemplo, en el sector de la construcción de edificios o de la construcción de equipos, además de los efectos descritos, es deseable un agente ignífugo eficiente sin halógenos.

A este respecto, dichos efectos típicos en principio pueden ser combinados con otros, en función de lo que se desee y sea necesario por cuestiones técnicas para alcanzar el perfil de características buscado.

Como ya se ha indicado, en general existen tres enfoques principales a la hora de conseguir un determinado efecto ignífugo en sistemas poliméricos:

- 10 - sistemas FR intumescentes (por ejemplo derivados de la melamina + polímero; etc.);
- sistemas FR libres de halógenos (en particular: ATH, MDH, APP, etc.); y/o
- Sistemas FR que contienen halógenos (por ejemplo PVC + trióxido de antimonio; FR con halógenos orgánicos + Sb_2O_3 + polímero; etc.).

15 El agente ignífugo MKRS-HT y/o MR2S-NT objeto de la invención, tal como se ha descrito arriba para los sistemas FR sin halógenos, es óptimamente adecuado para los sistemas FR que contienen halógenos.

Así pues, la presente invención hace también referencia al uso de un agente ignífugo según la invención o al uso de mezclas de un agente ignífugo según la invención con lodo rojo como carga, en particular en sistemas plásticos, preferiblemente en vez de barita. Por ello puede ser ventajosamente posible dar a los materiales preparados sintéticamente, simultáneamente, una característica retardadora de llama.

20 Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención como sustituto del trióxido de antimonio (Sb_2O_3).

En realizaciones ventajosas según la invención el agente ignífugo objeto de la invención puede usarse alternativamente, al menos parcialmente o completamente como sustituto del trióxido de antimonio (Sb_2O_3).

25 En particular, en compuestos de PVC para cables y conductores, al igual que en compuestos ignífugos con halógenos orgánicos (compuesto Hal-FR), se emplea habitualmente trióxido de antimonio como sinergista.

En caso de incendio, en el compuesto de PVC el trióxido de antimonio reacciona con el halógeno intermedio liberado en la pirolisis para producir oxiclورو de antimonio ($SbOCl$) u oxibromuro de antimonio ($SbOBr$), ambos activos como captadores de radicales en la fase gaseosa, y por lo tanto se interrumpe el proceso de combustión.

30 En este caso, los compuestos efectivos mencionados anteriormente son responsables en su mayor parte de la elevada densidad del gas de combustión. Puesto que en caso de incendio, la densidad del gas de combustión es responsable de que las personas afectadas no puedan utilizar con éxito las rutas de escape y por tanto, pueden resultar heridas, es ventajoso minimizar la densidad del gas de combustión. No obstante, en este caso, especialmente la inhibición del fuego en la totalidad del sistema no debe verse perjudicada.

35 No obstante, el trióxido de antimonio que se emplea habitualmente presenta varias desventajas. Estas desventajas son, además de los puntos arriba mencionados, la toxicidad que está basada en efectos carcinogénicos, teratogénicos y/o mutagénicos y también el precio, que garantiza una situación de suministro poco cómoda.

40 Compuestos tales como el molibdato de cinc, molibdato de calcio o pentóxido de antimonio que son aptos como posibles sustitutos, presentan otras desventajas. Por ejemplo, tienen un precio incluso superior en comparación con el trióxido de antimonio. Además, generan considerables problemas de estabilidad en muchas formulaciones de compuestos.

Aquí, el uso del agente ignífugo objeto de la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT) en vez del trióxido de antimonio representa una alternativa ventajosa. En particular, el agente ignífugo objeto de la invención es técnicamente

igual de efectivo y sobre todo, no es tóxico. Además, el uso según la invención del agente ignífugo objeto de la invención es también ventajoso desde la perspectiva del mercado, concretamente en lo que respecta a la disponibilidad y/o al precio.

5 Puesto que el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención tiene un espectro de distribución del tamaño de partícula comparable con el del trióxido de antimonio comercial, puede ser ventajosamente preparado de la siguiente manera. En particular, el agente ignífugo objeto de la invención puede ser incorporado ventajosamente al compuesto como mezcla maestra, como polvo o como pasta. Así pues, puede ser ventajosamente posible evitar costosos pasos adicionales en la preparación de los compuestos.

Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención como sinergista.

10 En realizaciones ventajosas según la invención, el sinergista puede, en particular, ser capaz de atrapar o aglutinar productos intermedios que contienen halógenos que se producen en caso de fuego.

Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención como estabilizador térmico. Así, puede ser ventajosamente posible, en aras de la estabilidad térmica de los sistemas de materiales que contienen el agente ignífugo objeto de la invención, ser incrementado de forma precisa o de forma general,
15 para su control.

En realizaciones ventajosas según la invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede, en particular, utilizarse y/o ser adecuado como estabilizador térmico en composiciones que contienen cloruro de polivinilo (PVC) o en compuestos que contienen PVC y/o composiciones ignífugas que contienen halógenos.

20 En otras realizaciones ventajosas según la invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede, en particular, utilizarse en composiciones que contienen cloruro de polivinilo (PVC) o en compuestos que contienen PVC y/o composiciones ignífugas que contienen halógenos como carga y/o como sustituto del trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y/o como sinergista y/o como estabilizador térmico.

En otras realizaciones ventajosas según la invención, las composiciones que contienen PVC pueden ser, en particular, cables que contienen PVC o compuestos para cables que contienen PVC.

25 Además, en realizaciones ventajosas específicas según la invención, las composiciones que contienen PVC adicionalmente contienen un suavizante.

EJEMPLOS

30 Los respectivos compuestos se producen mediante una co-amasadora Buss (MDK/E 46-11D / GS 46 (3.5 D)) y los gránulos resultantes son procesados para producir objetos de ensayo mediante un molino de laboratorio y una prensa para paneles de doble plato que puede ser calentada y enfriada.

Antes de llevar a cabo los distintos ensayos, los objetos de ensayo se equilibran a temperatura ambiente (23 °C, 50% de humedad relativa) durante 48 horas. Las Tablas 5 y 6 muestran varios resultados.

Tabla 5

35

Densidad del gas de combustión			
Supresor del gas de combustión	Compuesto de control	Sb_2O_3	MKRS - HT
NBS Smoke Chamber (ASTM E 662) Flaming Mode			
D 90 (promedio)	56	31	20
40 D 4.0 (promedio)	224	144	110
D máx. (promedio)	350	260	208
Índice de oxígeno mínimo	40	42	46

5 Formulación: PVC oxivinil-240 (100 phr), fumarato de plomo - 9 phr, TOTM-35 phr, Cl.-PE -15 phr, epox. aceite de soja -3 phr, Sb₂O₃ -2 phr, MgO -10 phr, SF₄ ESD (ATH) 29-phr, tiza (Ultracarb U5) -29 phr, supresor del gas de combustión correspondiente -10 phr

Tabla 6

Estabilidad dinámica en la formulación de PVC "sin plomo"		
Componente de la formulación en phr	Compuesto de control	Comp. conteniendo MKRS-hat
Oxivinil 240 (PVC)	100	100
SF ₄ ESD(ATH)	80	40
Uniplex FRP-45	20	20
Sanctiziser 2148	32	32
15 Ácido esteárico	1	1
Bäropan MC 91108 KA	8	8
MKRS - Hat		40
Tiempo de descomposición	38 :10	47:54

20 Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención para el almacenamiento de calor o como material que almacena calor.

La capacidad de almacenamiento de calor de los materiales de construcción se describe generalmente por el coeficiente de almacenamiento térmico S que es proporcional al calor específico C y a la densidad aparente p:

$$S = C * p \text{ (kJ/m}^3\text{.K) o (Wh/m}^3\text{K).}$$

25 Esto nos da la cantidad de calor que es necesaria para calentar 1 m³ del material de construcción 1 Kelvin (= 1 °C).

La capacidad de almacenamiento térmico Q viene determinada por el espesor, 's', del componente y por el coeficiente de almacenamiento térmico S:

$$Q = C p s \text{ (kJ/m}^2\text{K) o (Wh/m}^2\text{K).}$$

30 Estudios comparativos llevados a cabo entre placas de yeso disponibles en el mercado y paneles rellenos producidos con el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención y basados en una matriz polimérica, muestran, sorprendentemente, que los paneles producidos con el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención en la configuración sólida, a la misma temperatura de partida, se enfriaban mucho más lentamente que las placas de yeso comerciales. La figura 10 muestra a título de ejemplo una imagen
35 tomada con una cámara térmica de un panel de este tipo durante la fase en enfriamiento.

La figura 11 muestra, a modo de ejemplo, las correspondientes curvas de enfriado de los dos paneles de ensayo medidos. Uno de los paneles de ensayo es una placa de yeso con un espesor de capa de 10 mm (ver la curva de cuadrados). El otro panel de ensayo está fabricado con los agentes ignífugos MKRS-HT y/o MR2S-NT objeto de la invención, y contiene yeso y un 30 % en peso de un agente ignífugo según la invención con un espesor de
40 capa de 10 mm (ver la curva de triángulos). En este caso, ambos paneles se mantuvieron durante 3 h en un armario de secado a 80 °C. A continuación se fijaron en posición vertical y se midió su radiación térmica y se

registró con la ayuda de una cámara de imagen térmica. En este caso se registraron 5 imágenes por minuto durante 31 minutos. El eje horizontal, por lo tanto, presenta 155 puntos de medición M. Tal como puede apreciarse claramente en la figura 11, los paneles producidos con el agente ignífugo objeto de la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT) se enfrían más lentamente que las placas de yeso comerciales. Una situación similar se observa entre las placas de yeso comerciales y las producidas con el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención, incluso con distintos porcentajes en peso del agente ignífugo objeto de la invención. La figura 12 muestra a modo de ejemplo las correspondientes curvas de calentamiento de dos paneles de ensayo medidos. Uno de los paneles de ensayo es una placa de yeso comercial (ver la curva de cuadrados) y el otro panel de ensayo es un panel producido con los agentes ignífugos (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención (ver la curva de triángulos), que ha formado microporos durante el endurecimiento. Para el estudio de las características de aislamiento térmico se fijaron en posición vertical dos paneles de ensayo y se aplicó aire caliente sobre las caras traseras de los mismos mediante una pistola de aire caliente. Posteriormente, en ambos casos, la temperatura de la cara trasera fue de 95 °C. La temperatura se registró y se determinó con ayuda de una cámara de imagen térmica situada en la cara frontal de los respectivos paneles. En este caso se fijó un intervalo de medición de 5 imágenes por minuto. El eje horizontal, por lo tanto, presenta 155 puntos de medición M. Se aprecia claramente que los paneles producidos con el agente ignífugo objeto de la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT) presenta un aislamiento térmico más fuerte en comparación con la placa de yeso comercial. Gracias a la sustancia objeto de la invención, por primera vez se ofrece la ventajosa posibilidad técnica de utilizar esta capacidad de almacenamiento térmico en una matriz polimérica, garantizando a la vez un ignifugado libre de halógenos en la totalidad del sistema. Esto ofrece ventajas considerables, especialmente en el campo de la producción de materiales compuestos. Una vez incorporado este sistema en una matriz polimérica con el fin de facilitar su producción, para garantizar la integridad de la totalidad del material compuesto, es necesario ignifugar. Esto puede conseguirse ventajosamente y de acuerdo con la invención mediante un agente ignífugo según la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT). En este caso, el uso de matrices poliméricas permite ventajosamente la producción de un sistema de materiales compuestos con almacenamiento térmico que es favorable en términos energéticos, en particular en procesos de fabricación continuos (por ejemplo en el caso de extrusión con o sin espumado). Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención para aislamiento térmico o para absorción térmica, o como aislante térmico o material absorbente del calor. La conductividad térmica de una sustancia está determinada por el coeficiente de conductividad térmica λ (W/mK). Este número indica la cantidad de calor, medida en W/m², que pasa a través de un muro de 1 metro de espesor a una diferencia de temperatura de 1 Kelvin (= 1 °C). La densidad aparente del material del muro, generalmente está incluida en el coeficiente de conductividad térmica dado que dicho coeficiente de conductividad térmica aumenta cuando aumenta la densidad aparente (= material más compacto). Contrariamente, esto significa que el material más ligero posible, preferiblemente un sistema sellado al vacío o un material espumado nanocelular en cuyos poros la longitud del trayecto libre del gas contenido en ellos es mínima, posee el coeficiente de conductividad térmica más bajo y por tanto el mejor comportamiento como aislante térmico. En el caso de materiales orgánicos para componentes estructurales, así como de materiales de construcción naturales que pueden absorber o desprender humedad, el contenido de humedad juega un papel ya que cuando el contenido en humedad aumenta en el material de construcción, el efecto de aislamiento térmico disminuye.

Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención para aislamiento acústico o como material insonorizador o aislante acústico.

Para reducir y/o evitar el sonido generado por la estructura, lo que significa la transmisión del sonido desde una parte estructural del sistema a otra, deben implantarse especificaciones de diseño hasta cierto punto globales.

5 Dichas especificaciones por lo general van a necesitar la coordinación de todo el sistema. Una especificación extremadamente importante a este respecto es, por ejemplo, el aislamiento del sonido de las pisadas. Esto generalmente se consigue constructivamente de forma que la transmisión desde el suelo de las vibraciones del sonido de las pisadas se limite al desacoplamiento del recubrimiento del suelo. Con este fin se coloca entre el suelo y el recubrimiento para el suelo materiales altamente amortiguadores que poseen una elevada
10 amortiguación interna, tales como por ejemplo corcho, caucho, caucho-metal o lana mineral.

El aislamiento del sonido aéreo puede conseguirse generalmente con componentes o sistemas con un peso específico elevado. En algunas realizaciones ventajosas de la presente invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede estar presente en un material de construcción y/o en materiales de construcción de equipos.

15 En otras realizaciones ventajosas de la presente invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede estar presente en una matriz.

En otras realizaciones ventajosas según la invención, la matriz puede ser, en particular, una matriz termoplástica o termoendurecible, en particular, una matriz polimérica.

En realizaciones ventajosas específicas de la invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede estar presente en un compuesto.

20 En algunas realizaciones ventajosas según la invención, el compuesto puede contener una matriz y, opcionalmente, sustancias auxiliares y/o aditivos.

En otras realizaciones ventajosas según la invención, el compuesto puede ser sólido y/o espumado. En particular, dicho compuesto puede tener un núcleo espumado y/o superficie cerrada.

25 En algunas realizaciones ventajosas según la invención, el compuesto puede tener, en particular, un peso específico de 15 a 800 kg/m³.

En otras realizaciones ventajosas según la invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede estar presente en una espuma.

En otras realizaciones ventajosas según la presente invención, la espuma puede tener un material termoplástico y/o un material reticulado modificado, con un elastómero termoplástico (TPE).

30 En particular, es interesante que el material que contiene el compuesto objeto de la invención puede ser calentado muy rápidamente y transmite su energía durante un periodo de tiempo sustancialmente más largo. Además, es muy reseñable el hecho de que el material objeto de la invención tiene una estructura de poros muy ventajosa porque dicha estructura de poros está equilibradamente distribuida y es uniforme. La causa de ello es la elevada proporción de compuesto de escala nanométrica según la invención, que actúa como agente de
35 nucleación potente. La estructura de poros puede ser considerablemente mejorada a través de la gestión del proceso.

En realizaciones ventajosas específicas según la invención, la espuma puede contener, en particular, un material seleccionado de entre el grupo formado por polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno, en particular, por ejemplo, espuma rígida de poliestireno extruido(X-PS), elastómero termoplástico (TPE) y/o mezclas de los
40 mismos.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, el agente ignífugo objeto de la invención puede estar presente en una espuma que contiene un poliuretano o consistente en el mismo.

En otras realizaciones ventajosas según la invención, la espuma puede ser de celda cerrada y/o de celda abierta.

En determinadas realizaciones según la invención, la espuma puede tener, en particular, un peso específico de 15 a 800 kg/m³.

Las características ignífugas o de retardación de la llama de los agentes ignífugos objeto de la invención que se han discutido anteriormente pueden combinarse ventajosamente de una forma precisa y controlada con las características de almacenamiento térmico, absorción de calor, aislamiento térmico y/o aislamiento acústico y/o insonorización de los agentes ignífugos objeto de la invención para conseguir múltiples efectos positivos.

En la actualidad, la mayor parte de los materiales aislantes (para aplicaciones en la construcción, tanto para accesorios internos como para la construcción externa) existentes en el mercado, desde el punto de vista técnico presentan unas características de ignifugado insuficientes o incluso no las presentan en absoluto, o, si son retardadores de llama, se suministran con los problemáticos agentes organohalógenos y/o con trióxido de antimonio como sinergista, también registrado como tóxico, carcinogénico y/o mutagénico y está sometido a un seguimiento estricto por parte de los organismos reguladores.

La utilización de, por ejemplo, hidróxido de magnesio, agente ignífugo respetuoso con el medio ambiente y libre de halógenos, presenta la desventaja del elevado factor de carga necesario para obtener un ignifugado sustancial, de acuerdo, por ejemplo, con DIN /ISO 4102-B (parte 1 o 2). Además, su utilización resulta cara.

En este caso, la formulación del compuesto a partir de la distribución del tamaño de partícula del MDH plantea problemas: en espumas aislantes, el tamaño de poro ideal es lo más pequeño posible para mantener la movilidad de los gases incluidos lo más baja posible. La finalidad de ello es maximizar el efecto de aislamiento. Para obtener los poros más pequeños posibles es necesario un agente de nucleación, preferiblemente a escala nanométrica.

El material objeto de la invención posee una proporción muy elevada de partículas en la región de los 600 nm, con un segundo pico en la curva de distribución del tamaño de partícula en la región de 1,2 micrómetros. En el proceso de espumado, con el agente ignífugo objeto de la invención, se consigue ventajosamente el efecto de que se produce un número de poros a escala nanométrica semejante.

Actualmente, el MDH a escala nanométrica está en fase de desarrollo y por lo tanto, es más caro que el MDH convencional. Por lo tanto, debido a su elevado precio, su uso en sistemas de producción en masa no es ventajoso en el presente. Debido a su proceso de fabricación, el MDH a escala nanométrica tiene una densidad aparente muy baja y una energía superficial muy elevada. Ello lleva a la aparición de problemas a la hora de preparar los compuestos ("wetting-out" o impregnación) y en la formación, en particular, de las partes estructurales.

Por otra parte, el agente ignífugo objeto de la invención, MKRS-HT y/o MR2S-NT presenta una elevada densidad aparente y baja energía superficial. Así pues, es ventajosamente posible evitar y/o prevenir los problemas que se dan con el MDH en la preparación de los compuestos y/o en la formación de, por ejemplo y en particular, las partes estructurales. Además, la energía superficial del agente ignífugo objeto de la invención puede, ventajosamente, mejorarse y/o potenciarse positivamente mediante la modificación superficial explicada anteriormente.

En comparación con el MDH a escala nanométrica, el agente ignífugo MKRS-HT y/o MR2S-NT objeto de la invención, aún cuando no se modifique, puede, por ejemplo, incorporarse muy fácilmente y con una elevada capacidad de producción, es decir, de forma muy económica, a una matriz polimérica.

Como resultado, en relación con el precio favorable del agente ignífugo objeto de la invención, MKRS-HT y/o MR2S-NT, no solo se descubren ventajas técnicas sino también campos de aplicación en los que su procesado es favorable y en los que el precio de los agentes ignífugos libres de halógenos convencionales tales como el MDH por ejemplo, en particular el MDH a escala nanométrica resulta prohibitivo.

Únicamente el agente ignífugo MKRS-HT y/o MR2S-NT objeto de la invención permite fabricar materiales compuestos, que son retardadores de llama libres de halógenos y que poseen también un efecto aislante y/o de almacenamiento térmico y/o de aislamiento acústico y/o de apantallamiento frente a los campos electromagnéticos.

5 EJEMPLOS

Producción de muestras de ensayo:

El proceso básico establecido para preparar muestras de ensayo (preparación de granulado) es idéntico para los usos ventajosos del agente ignífugo objeto de la invención en aislamiento térmico, absorción de calor, absorción del sonido, aislamiento acústico, y/o almacenamiento de calor y/o apantallamiento electromagnético.

10 Mediante una co-amasadora MDK 46 -11 D/ GS 46 de BUSS con dos ELT (embudos de entrada) y triple desgasificación, el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención y un polímero (EVA; Escorene Ultra UL 00119 de ExxonMobil) son mezclados homogéneamente y después granulados a una temperatura de 135 °C. Se someten a prueba los gránulos para comprobar su homogeneidad y las inclusiones de aire.

15 A continuación, los gránulos son comprimidos en una prensa para paneles de doble plato caliente/enfriable en moldes con pulido de espejo para formar paneles de dimensiones 200 x 200 x 3,2 y 200 x 200 x 1,6 mm y estas placas de prensado son enfriadas bajo presión en el molde.

Los paneles resultantes son equilibrados durante 2 días en las condiciones ambientales estándar (23 °C, 50% humedad ambiental) y después son sometidos a ensayo.

20 El ensayo de fuego se lleva a cabo según UL 94 vertical sobre muestras de ensayo de 150 mm x 12,7 mm x espesor de la muestra, cortadas de los paneles.

Como comparación se utilizan muestras de ensayo consistentes en el polímero y 55 % en peso y 65 % en peso de hidróxido de magnesio (Magnifin H 5; de Veitscher Magnesitwerke, Austria).

25 Las muestras de ensayo de comparación y los objetos de ensayo con 55 % en peso y 65 % en peso de los agentes ignífugos (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención resultaron, a un espesor de los objetos de ensayo de 3,2 mm, en una clasificación V-0 según UL 94.

Así pues, la resistencia a la llama del compuesto producido con el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención queda demostrada.

30 Además, la invención hace referencia al uso del agente ignífugo objeto de la invención para la atenuación o apantallamiento de radiación electromagnética.

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, además de la luz visible, 35 los rayos ultravioleta y la radiación térmica, también 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.

40 Si una radiación fotónica incide sobre materia es atenuada por absorción o dispersión. La atenuación de la radiación, que sigue una regularidad exponencial, facilita un rango teóricamente infinito de radiación. 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.

A este respecto, se ha establecido, de acuerdo con la invención, que el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención tiene un efecto de atenuación y/o apantallamiento frente a la radiación electromagnética, en particular frente al electrosmog o contaminación electromagnética.

5 La expresión "electrosmog" se entenderá a continuación, entre otras cosas, como una "concentración" excesiva de campos electromagnéticos con efectos que posiblemente son nocivos para la salud de la naturaleza viva, en particular de los humanos, los animales, las plantas, otras criaturas vivas y de las células individuales, tales como por ejemplo la radiación de los teléfonos móviles y/o campos magnéticos de baja frecuencia, por ejemplo de las líneas de alta tensión, etc.

10 En realizaciones ventajosas específicas del uso de acuerdo con la invención, la radiación electromagnética es, en particular, la producida por campos eléctricos y/o magnéticos de baja frecuencia.

En otras realizaciones ventajosas específicas del uso de acuerdo con la invención, la radiación electromagnética es, en particular, la radiación de los teléfonos móviles.

En algunas realizaciones ventajosas de la invención, el agente ignífugo objeto de la invención se utiliza en aplicaciones EMP (en inglés: protección electromagnética).

15 En otras realizaciones ventajosas de la invención, el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención se utiliza para la atenuación o apantallamiento de la radiación electromagnética en un rango de frecuencias entre 1 Hz y 10 GHz.

20 En realizaciones ventajosas específicas de la invención, el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención es mezclado con uno o más polímeros. Como resultado, pueden ser conformados adoptando cualquier geometría y/o pueden ser también espumados química y/o físicamente. Además, de esta forma, se facilita, ventajosamente, la producción de espacios apantallados de cualquier geometría o incluso de embalajes de equipo electrónico y/o eléctrico sensible.

25 En otras realizaciones ventajosas de la invención uno o más polímeros, que son mezclados al menos con uno de los agentes ignífugos objeto de la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT) en porcentajes variables, poseen una conductividad que facilita la conducción de una corriente eléctrica, en particular, como en un conductor. Como resultado, por ejemplo, se forma una jaula de Faraday.

30 En otras realizaciones ventajosas de la invención, uno o más polímeros, que son mezclados al menos con uno de los agentes ignífugos objeto de la invención (MKRS-HT y/o MR2S-NT) en porcentajes variables, se conforman como un film. Como resultado, por ejemplo, una habitación que ha de ser apantallada se forra o recubre y se forma una jaula de Faraday. Esta jaula de Faraday, ligera y económica, protege ventajosamente el interior de la habitación contra los impulsos electromagnéticos y evita que se acoplen en el interior de la habitación y a los sistemas eléctricos y electrónicos ubicados en su interior. Asimismo, las personas en el interior de la habitación pueden ser ventajosamente protegidas del llamado electrosmog o contaminación electromagnética. Además, la jaula de Faraday puede ser ventajosamente instalada de forma invisible y "oculta" en forma del mencionado film.

35 En otras realizaciones ventajosas específicas de la invención puede preverse también el uso, por ejemplo, de un poliuretano modificado con elastómero como polímero, para producir un revestimiento de suelo conductor (en particular, industrial). Dicho revestimiento de suelo puede, ventajosamente, conducir una carga eléctrica fuera del cuerpo humano, neutralizándola y hacer que no sea perjudicial para los componentes electrónicos. Dicho revestimiento puede también ser ventajosamente utilizado en muchas zonas en las que se prescriben bases conductoras, en particular en la industria, para evitar el peligro de explosión (entre otras causas por polvo) causado por electricidad estática.

40 En otras realizaciones ventajosas de la invención, el agente ignífugo objeto de la invención es utilizado en una parte estructural, en particular en una parte estructural eléctrica y/o electrónica y/o en un circuito.

En otras realizaciones ventajosas de la invención, el agente ignífugo objeto de la invención es utilizado en la producción de una parte estructural, en particular, una parte estructural adecuada o utilizada para reducir o apantallar la radiación electromagnética.

5 En otras realizaciones ventajosas de la invención, el agente ignífugo (MKRS-HT y/o MR2S-NT) objeto de la invención es utilizado junto con un material termoplástico, termoendurecible y/o elastomérico. En este caso puede preverse ventajosamente que la proporción del agente ignífugo sea, en particular, del 50 al 98% en peso, en función de la pieza estructural.

10 Las características ignífugas o de retardación de la llama de los agentes ignífugos objeto de la invención discutidas anteriormente pueden combinarse ventajosamente de forma precisa y controlada con las características de almacenamiento térmico, absorción de calor, aislamiento térmico y/o aislamiento acústico y/o atenuación de la radiación y/o apantallamiento de la radiación de los agentes ignífugos objeto de la invención para conseguir múltiples efectos positivos.

15

20

25

30

35

40

Reivindicaciones

1. Retardador de llama inorgánico, libre de halógenos, producido a partir de lodo rojo carbonatado, modificado, en particular para el rango de altas temperaturas, (MKRS-HT) con una composición mineral de un
- 5 - 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 por que la relación en peso de carbonato de Fe (II) con respecto a los óxidos de hierro es al menos 1.
2. Retardador de llama inorgánico, libre de halógenos, según la reivindicación 1, caracterizado porque el lodo rojo carbonatado, modificado, es un lodo rojo carbonatado y rehidratado modificado, caracterizado por que
- 15 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.
3. Retardador de llama según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la proporción de compuestos de sodio solubles en agua, expresada en porcentaje en peso de Na_2O , no es superior a 0,03 %
- 20 en peso y/o caracterizado por que el tamaño medio de partícula (d_{50}) no es superior a 50 μm , está preferiblemente entre 0,5 y 10 μm , o entre 100 y 900 nm, y/o caracterizado por que el contenido de humedad residual no es superior al 0,4 % en peso.
4. Retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la superficie del lodo rojo modificado está provista de al menos una sustancia que mejora la compatibilidad de las partículas del lodo rojo modificado con una matriz polimérica, caracterizado por que 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
- 30 de los mismos, y/o caracterizado por que dicho agente ignífugo está presente en combinación con sinergistas, en particular arcillas orgánicas, compuestos de estaño y boratos.
5. Retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente ignífugo contiene también al menos otro aditivo retardador de llama en una proporción de hasta el 70% en peso,
- 35 caracterizado, en particular, por que 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.
- 40 6. Método para producir un retardador de llama inorgánico, libre de halógenos, según la reivindicación 1 o 2, que comprende los siguientes pasos:
- 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) obtenidos en el paso b), con lo que se forma carbonato de hierro (II) (siderita).
- 5
7. Método para producir un retardador de llama inorgánico, libre de halógenos, según la reivindicación 1 o 2, que comprende los siguientes pasos:
- a) proporcionar lodo rojo,
- b) producir separadamente carbonato de hierro (II) a partir de sustancias de partida disponibles;
- 10 c) mezclar el lodo rojo y el carbonato de hierro (II);
- d) obtener lodo rojo carbonatado modificado (MKRS-hat).
8. Sistema de materiales ignifugado que comprende un material combustible y un retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material combustible es, en particular, un
- 15 material de construcción, un producto de caucho, plancha de madera aglomerada, un revestimiento de fachada o un producto de plástico, en particular un revestimiento de cables, un compuesto para el aislamiento de cables o un compuesto para el relleno de cables y/o por que el sistema de materiales, contiene, en particular, el retardador de llama en una proporción de 3 a 95% en peso.
- 20 9. Uso de un retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5 como retardador de llama para materiales combustibles, en particular materiales de construcción combustibles, caucho, materiales de aglomerado, plásticos, en particular revestimientos de cables, compuestos para el aislamiento de cables o compuestos para el relleno de cables.
- 25 10. Método para producir un sistema de materiales ignifugado, que comprende los siguientes pasos:
- a) proporcionar un material combustible,
- b) recubrir o mezclar el material combustible con un retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5 y con ello
- 30 c) obtener el sistema de materiales ignifugado.
11. Método, según la reivindicación 10, caracterizado por que antes del recubrimiento o mezclado del paso b), el retardador de llama es tratado físicamente, en particular es triturado o desaglomerado, preferiblemente junto con sinergistas, en particular organoarcillas (nanoarcillas), compuestos de estaño y boratos, y/o al menos un aditivo retardador de llama más, caracterizado por que cuando se usa con el retardador de llama objeto de la
- 35 invención en sistemas elastoméricos, termoplásticos o termoendurecibles en forma de las llamadas "mezclas maestras", los sinergistas se añaden en forma líquida, de pasta o de gránulos durante el procesado, y/o por que el retardador de llama al que se hace referencia en el paso b) se somete a una modificación superficial, caracterizado por que la modificación superficial del retardador consiste, en particular, en proporcionar a la superficie del agente ignífugo un agente modificador superficial seleccionado de entre el grupo formado por
- 40 organosilanos, organotitanatos, órganoaluminatos de zirconio, derivados del ácido carboxílico, suavizantes, precursores de oligómeros y polímeros, ionómeros, ácido bórico y las sales metálicas y derivados del mismo, estannatos de zinc, hidroxiestannatos de zinc o combinaciones de los mismos.

12. Uso del retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5
- como sustituto o producto de sustitución al menos parcial o, en particular, completo del trióxido de antimonio (Sb_2O_3) en composiciones que contienen cloruro de polivinilo (PVC) o compuestos que contienen PVC y/o composiciones ignífugas que contienen halógenos, y/o
- 5
- como sinergista en composiciones que contienen cloruro de polivinilo (PVC) o compuestos que contienen PVC y/o composiciones ignífugas que contienen halógenos, caracterizado por que el sinergista es en particular capaz de atrapar o aglutinar productos intermedios que contienen halógenos, producidos en caso de incendio, y/o
 - para incrementar la estabilidad térmica de las composiciones que contienen cloruro de polivinilo (PVC) o compuestos que contienen PVC y/o composiciones ignífugas que contienen halógenos,
- 10
- caracterizado por que las composiciones que contienen PVC son en particular cables que contienen PVC o compuestos para cables que contienen PVC que ,opcionalmente, también contienen un suavizante.
13. Uso de un retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5
- para almacenamiento térmico o como material acumulador de calor y/o
 - para aislamiento térmico o como material aislante térmico, y/o
 - para aislamiento acústico o como material aislante acústico.
- 15
14. Uso, según la reivindicación 13, caracterizado por que el retardador de llama está presente en un material de construcción y/o en materiales de construcción de equipos y/o caracterizado por que el retardador de llama está presente en una matriz, en particular, en una matriz termoplástica o termoendurecible, en particular, una matriz polimérica, y/o caracterizado por que el retardador de llama está presente en un material compuesto, conteniendo una matriz y opcionalmente adyuvantes y aditivos, caracterizado por que el material compuesto es sólido y/o espumado, y en particular, posee un núcleo espumado y una superficie cerrada, y caracterizado por
- 20
- que el material compuesto tiene, en particular, un peso específico de 15 a 800 kg/m^3 , y/o caracterizado por que el retardador de llama está presente en una espuma que tiene un material termoplástico o un material reticulado modificado con un elastómero termoplástico (TPE), en particular, un material seleccionado de entre el grupo formado por polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno, en particular, espuma rígida de poliestireno extruido (X-PS), elastómero termoplástico (TPE) y mezclas de los mismos, caracterizado por que el retardador
- 25
- de llama está presente en una espuma que contiene un poliuretano o está formada por el mismo, que es de célula cerrada y/o de célula abierta y, en particular, tiene un peso específico de 15 a 800 kg/m^3 .
- 30
15. Uso del retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5, para atenuar o apantallar las radiaciones electromagnéticas, en particular, en un componente, en particular un componente eléctrico y/o
- 35
- electrónico, o un circuito.
16. Uso del retardador de llama según una de las reivindicaciones 1 a 5 para producir un componente que sea adecuado para reducir o apantallar la radiación electromagnética, caracterizado por que el retardador de llama se utiliza, en particular, junto con un material termoplástico, termoendurecible y/o elastomérico,
- 40
- caracterizado por que la proporción del retardador de llama es, en particular, del 50 a 98% en peso, en función del componente.

Lodo rojo 100%

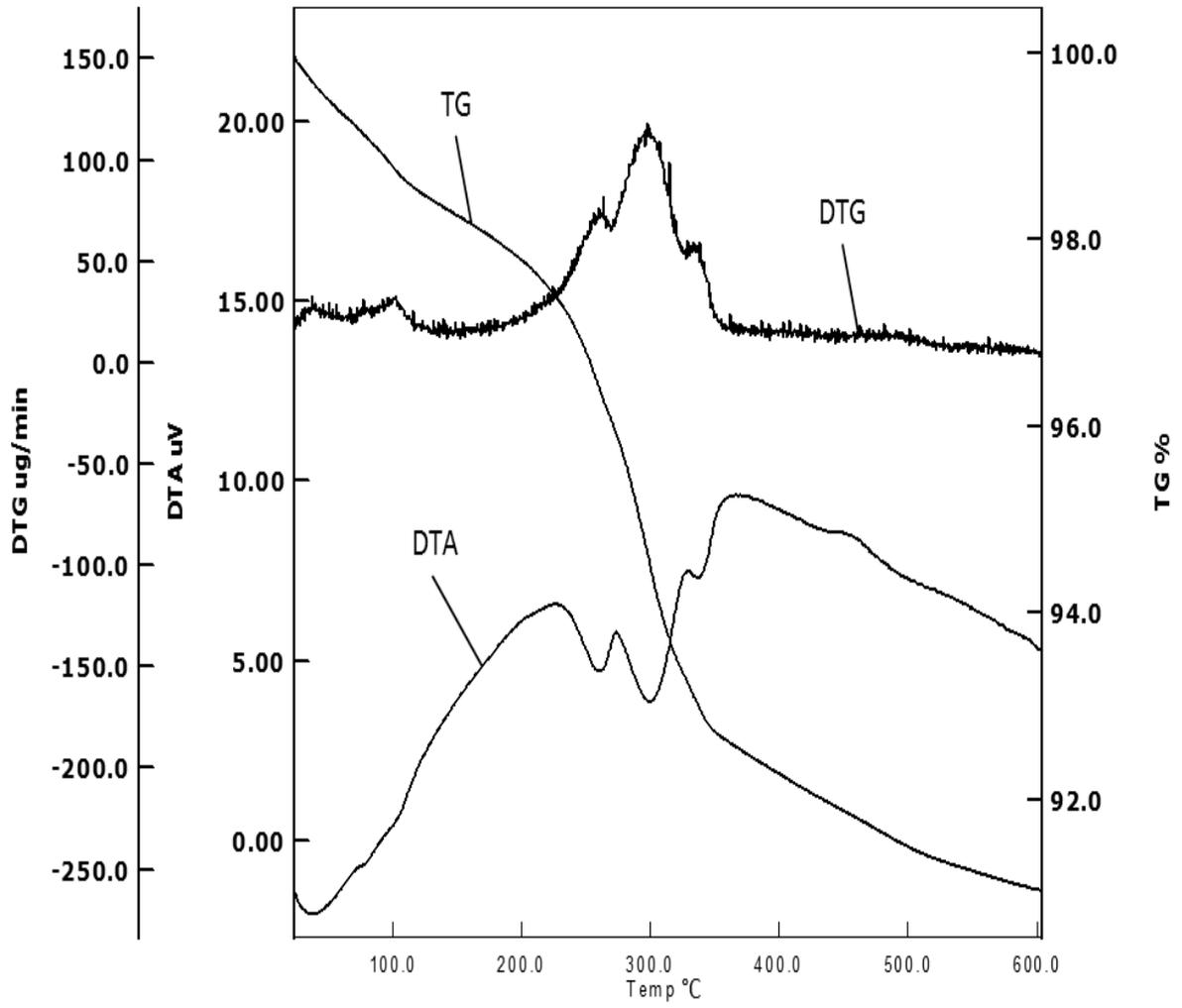


Fig. 1

Lodo rojo optimizado para un máximo contenido de gibbsita

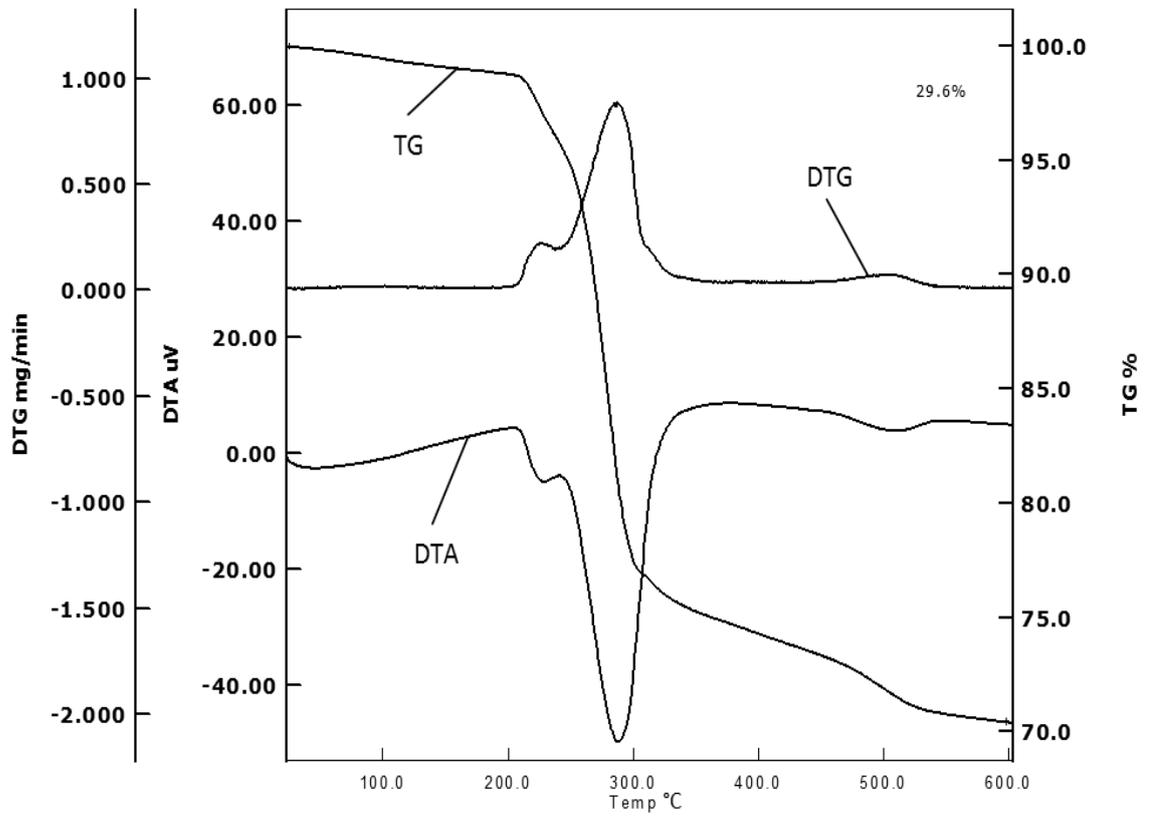


Fig. 2

Lodo rojo enriquecido en contenido de goethita

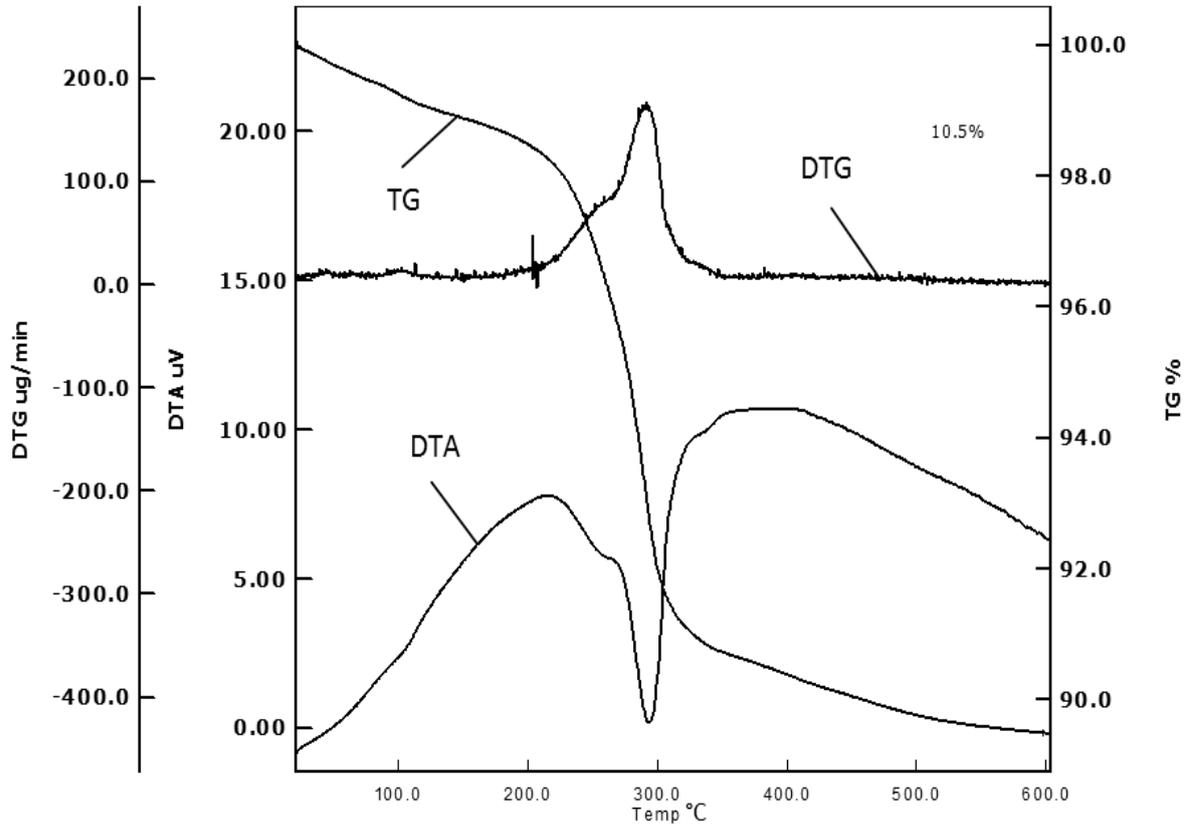


Fig. 3

Lodo rojo con contenido de siderita promedio

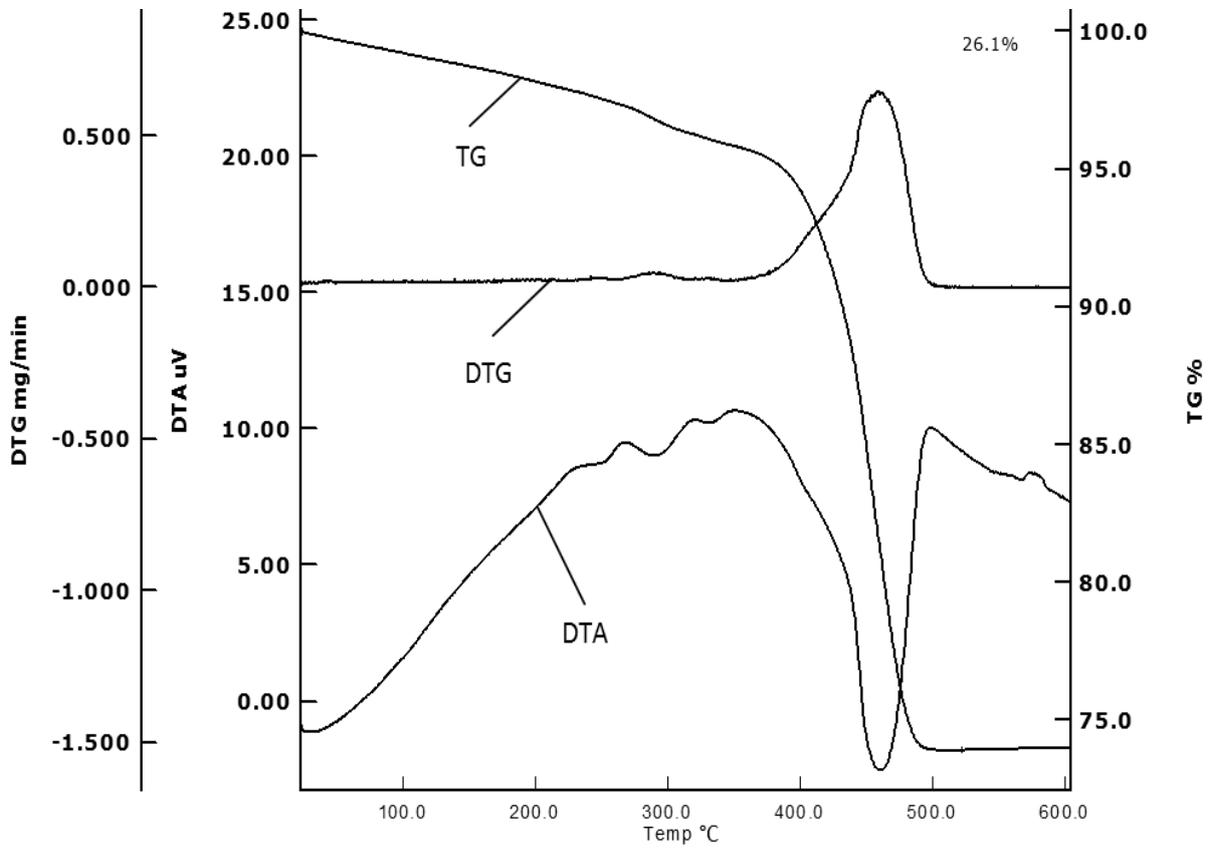


Fig. 4

Lodo rojo optimizado en contenido de siderita y goethita

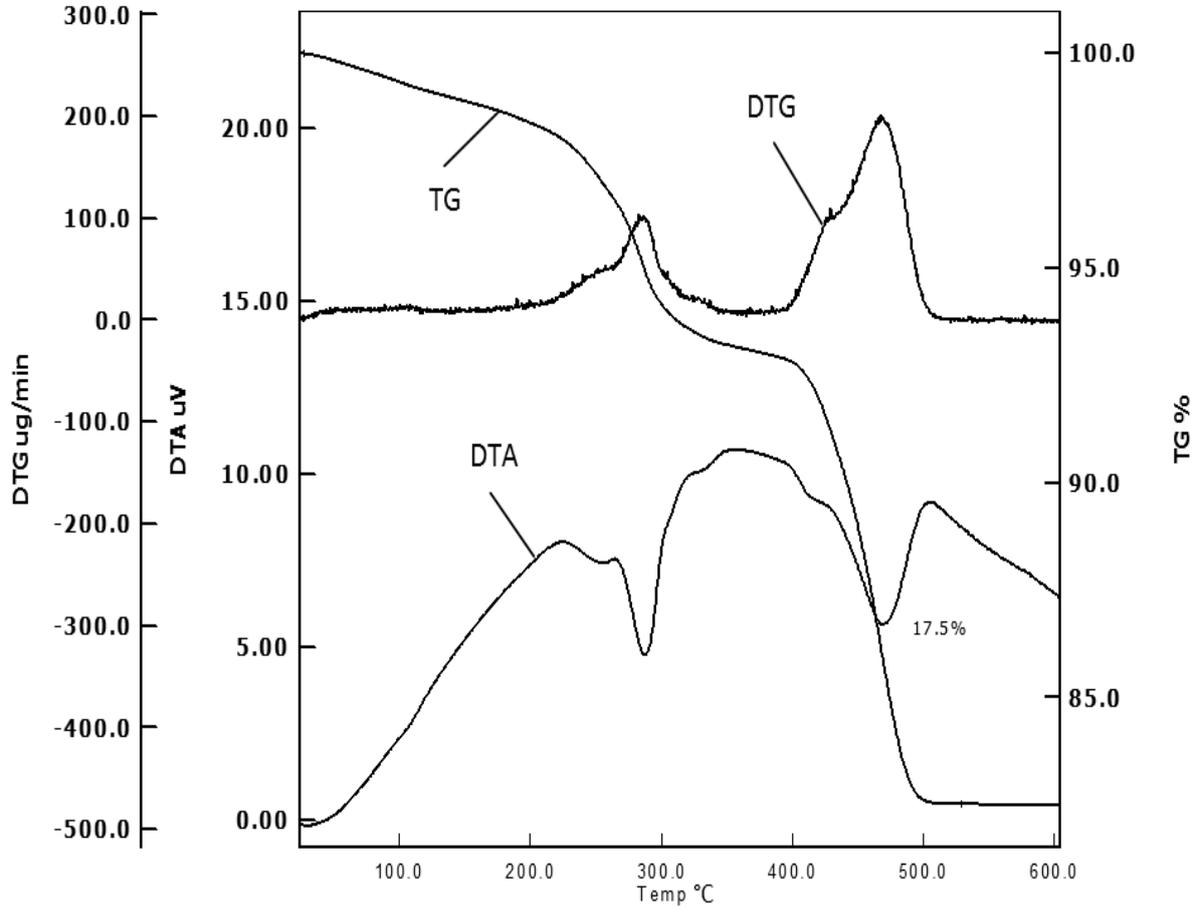
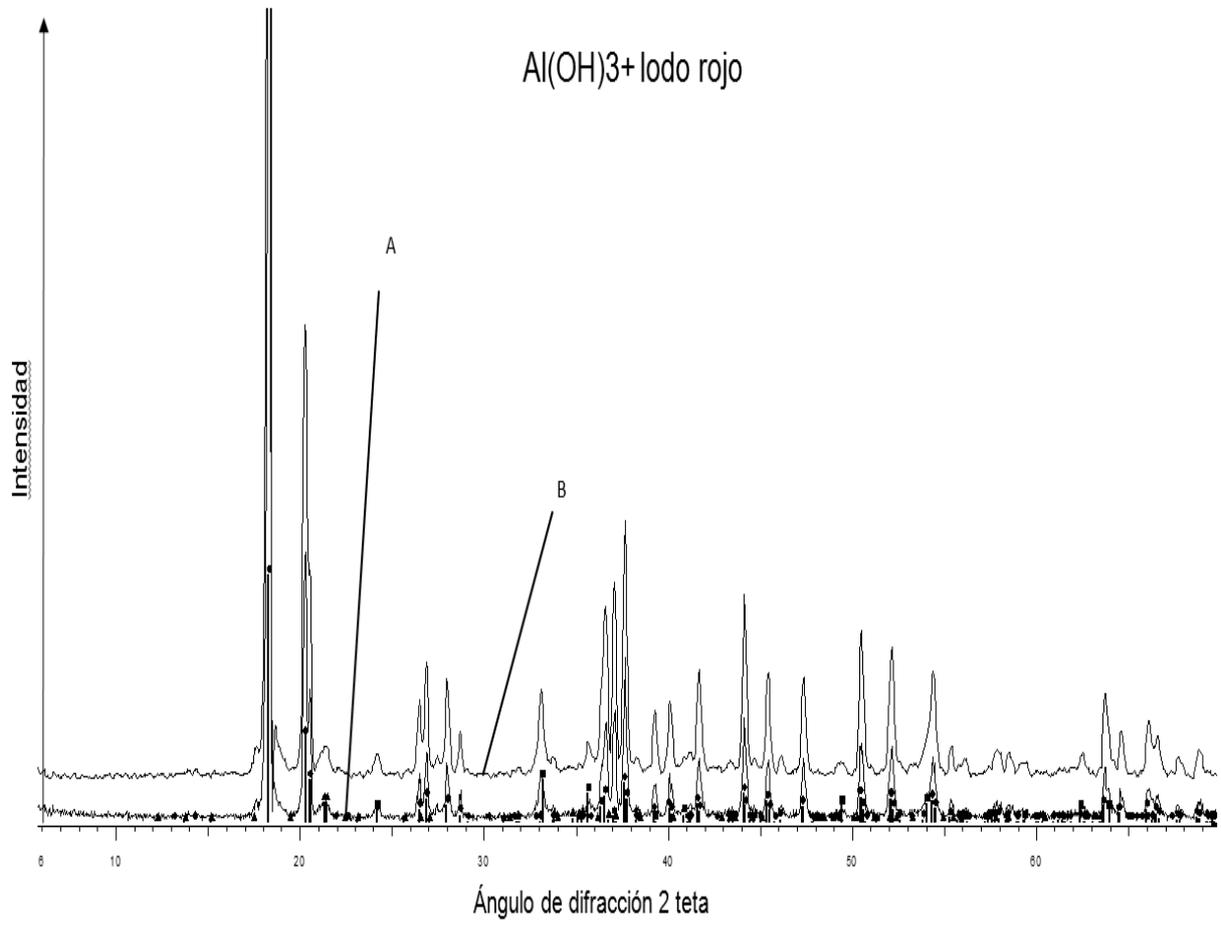
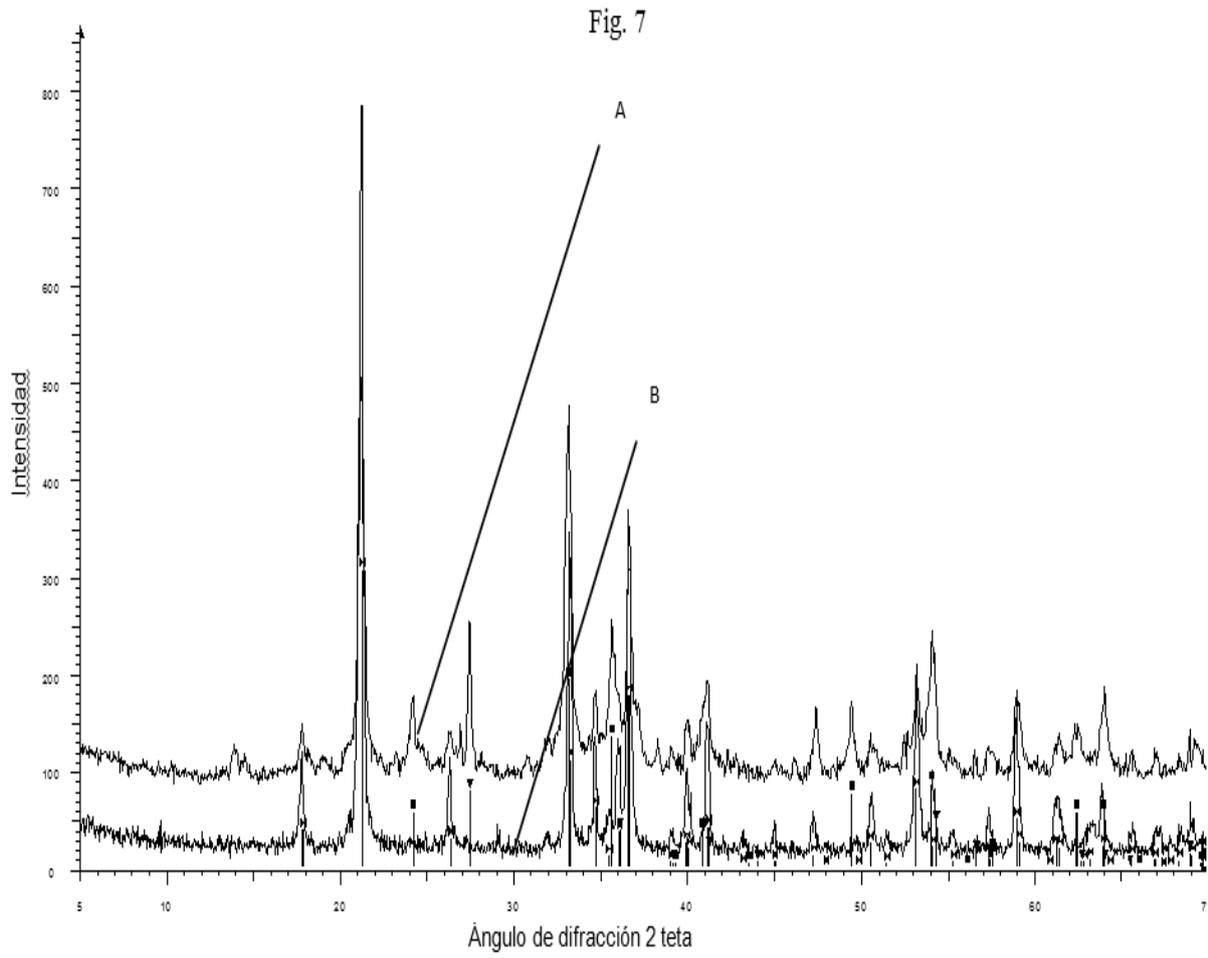
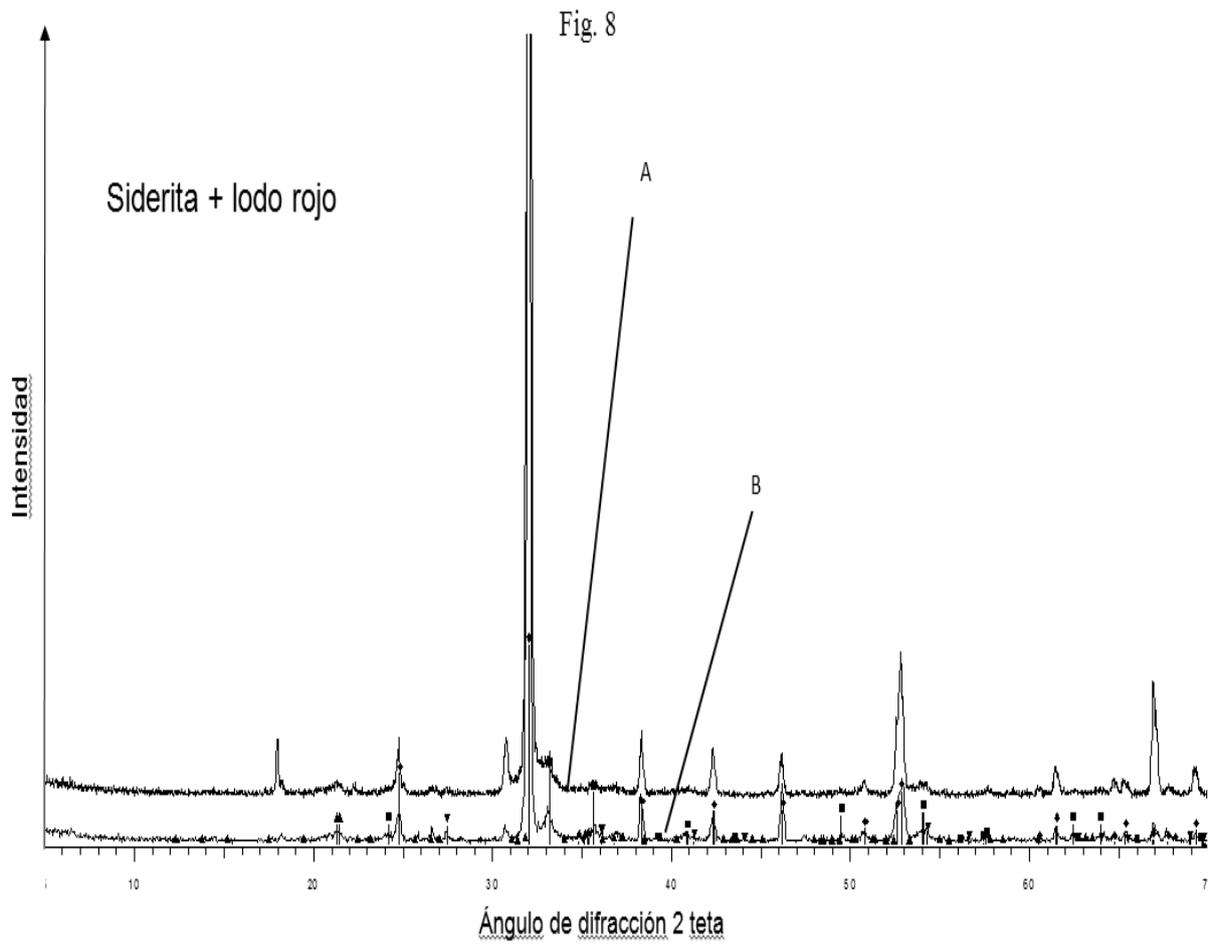


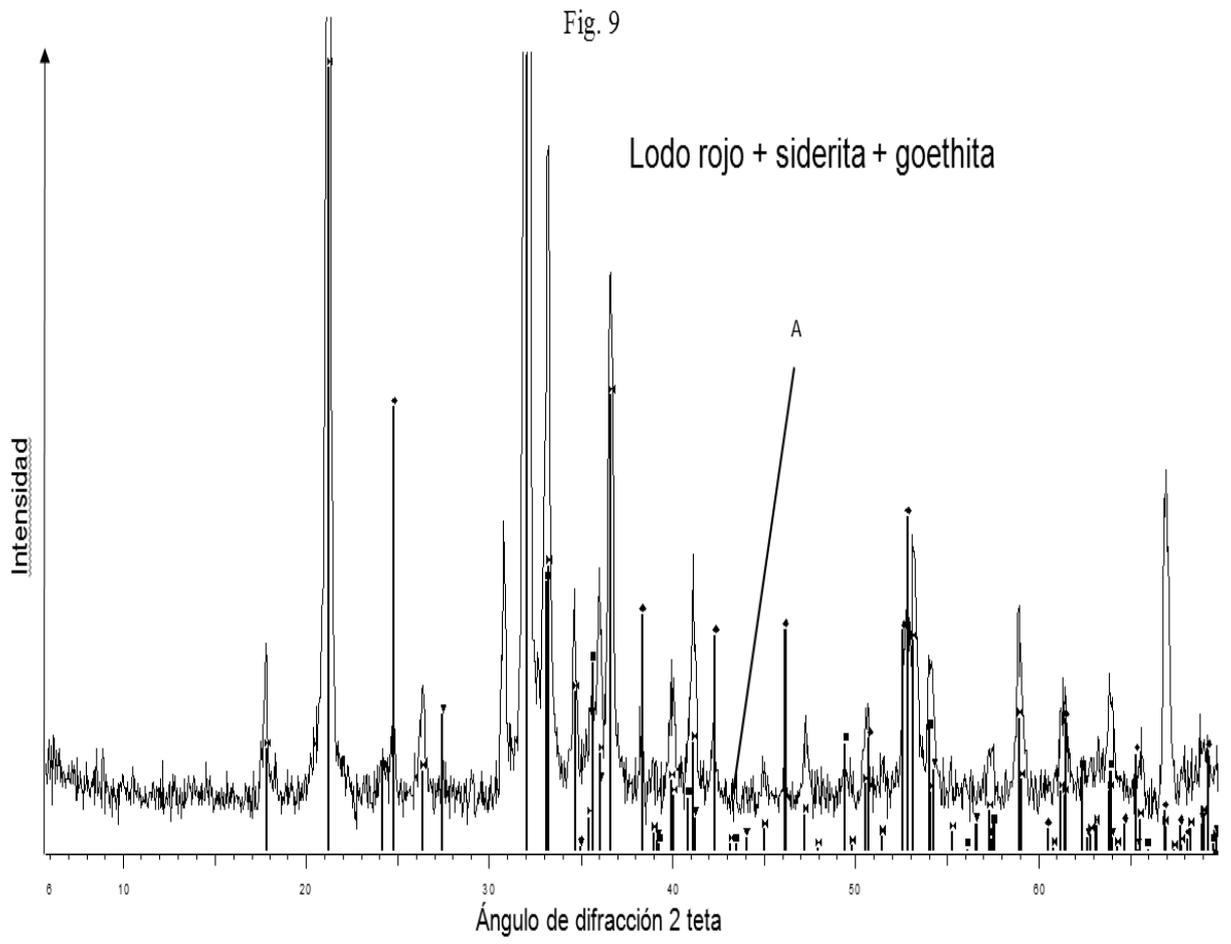
Fig. 5

Fig. 6









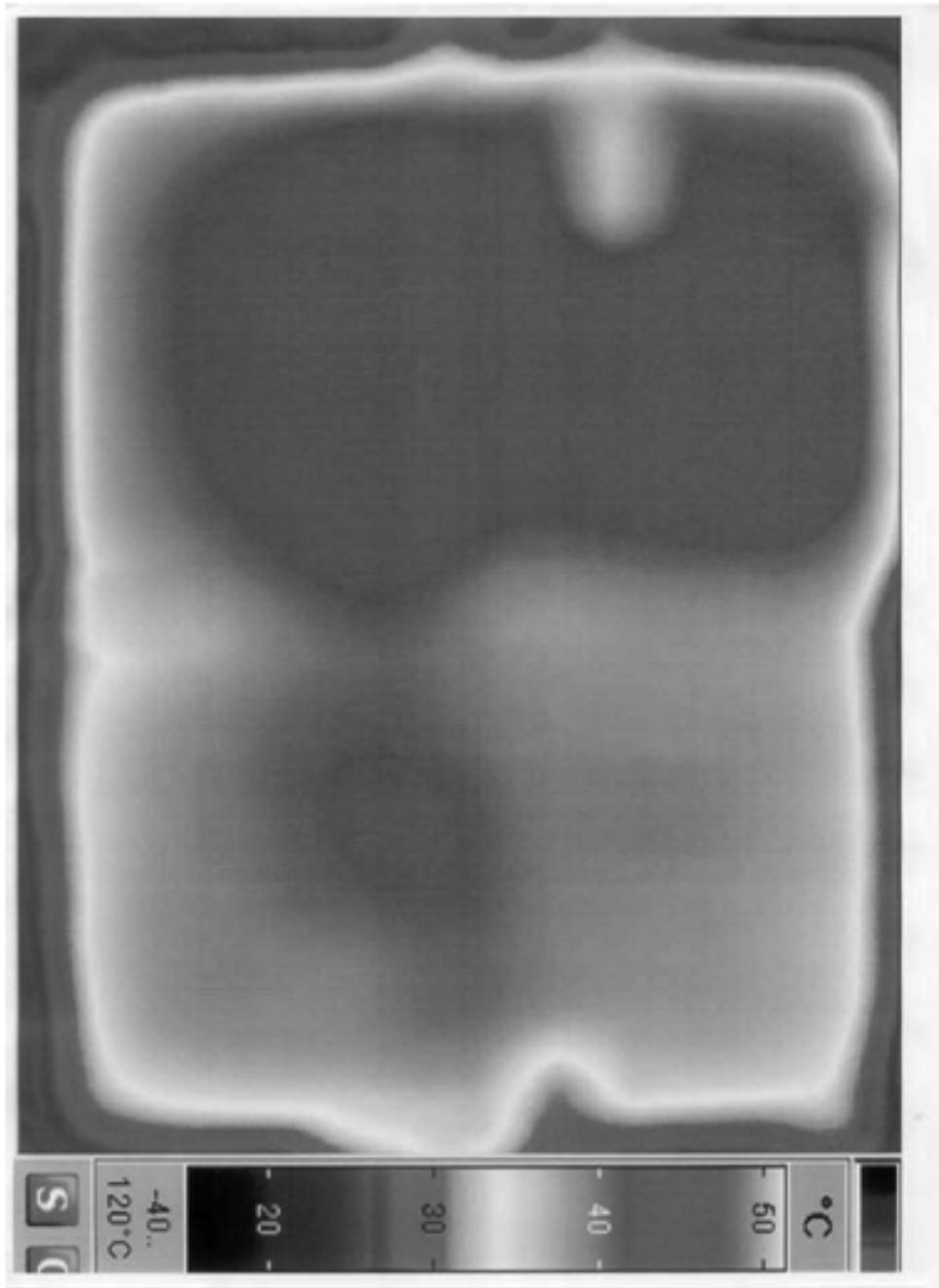


Fig. 10

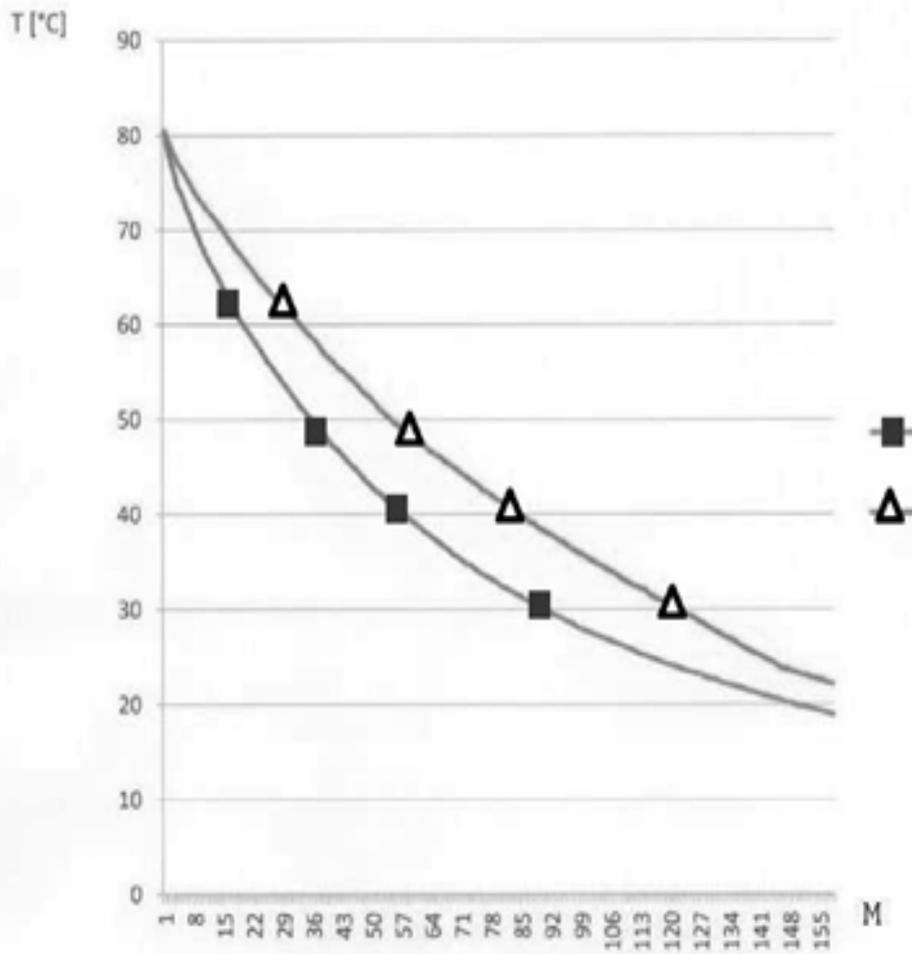


Fig. 11

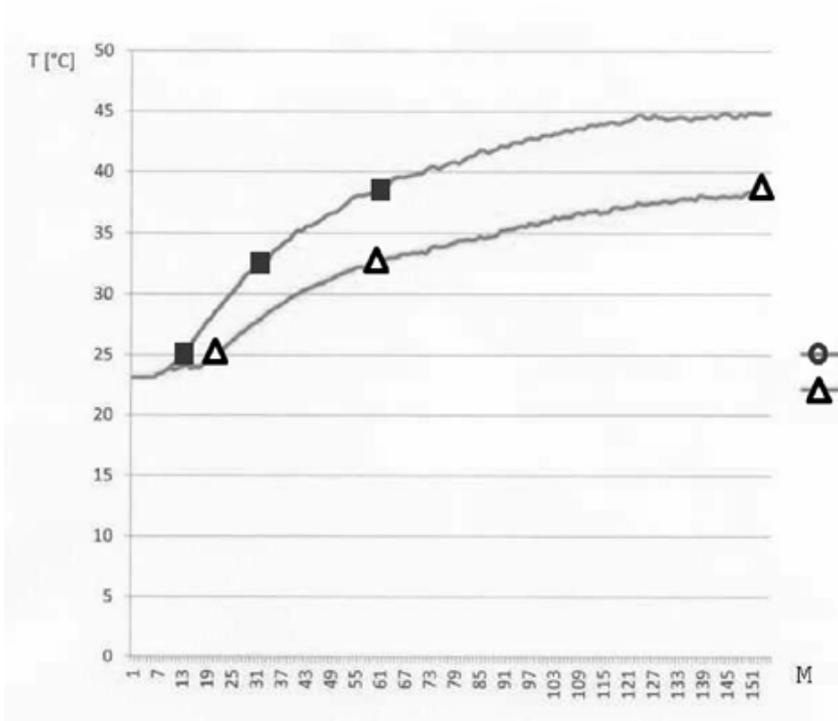


Fig. 12