

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Juli 2014 (31.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/114283 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE20 14/0000 13
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. Januar 2014 (16.01.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2013 001 520.0
22. Januar 2013 (22.01.2013) DE
- (71) **Anmelder: FLUORCHEMIE GMBH FRANKFURT**
[DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65296 Frankfurt (DE).
- (72) **Erfinder: ROCKTÄSCHEL, Christian;** Fluorchemie Gruppe, Hauptstrasse 35, 50126 Bergheim (DE).
- (74) **Anwalt: SCHÄFER, Matthias, W.;** Schwannseestr. 43, 81549 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.1 7 Ziffer ix)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.1 7 Ziffer in)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** MODIFIED CARBONIZED RED MUD

(54) **Bezeichnung :** MODIFIZIERTER KARBONISIERTER ROTSCHLAMM

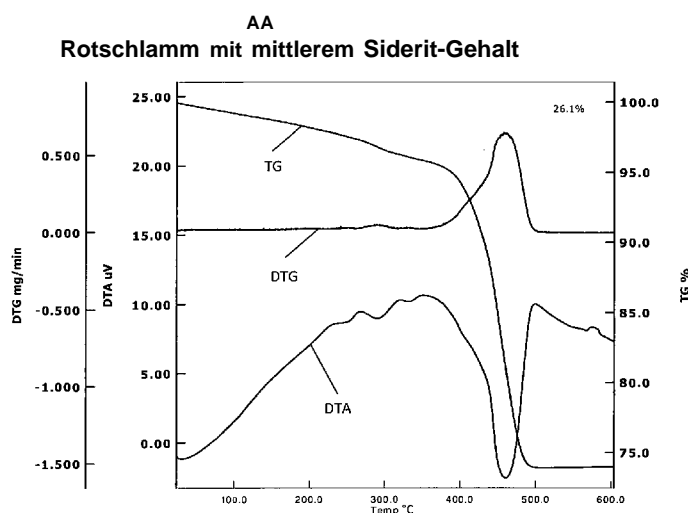


Fig. 4

AA Red mud having an average siderite content

(57) **Abstract:** The present invention relates to an inorganic, halogen-free flameproofing agent produced from modified, carbonized red mud (MKRS-HT) having a mineral composition of 10 to 50 weight percent of iron Compounds, 12 to 35 weight percent of aluminum Compounds, 5 to 17 weight percent of Silicon Compounds, 2 to 10 weight percent of titanium dioxide, 0.5 to 6 weight percent of calcium Compounds and optionally unavoidable impurities, the weight ratio of Fe (II) carbonate to the oxides of iron being at least 1. The flame proofing agent according to the invention can be used as a flame retardant in the high-temperature range. The invention further relates to an inorganic, halogen-free flameproofing agent produced from modified, carbonized and rehydrated red mud, which can be used as a flame retardant both in the low-temperature range as well as in the high-temperature range, and to methods for producing same and the use thereof as flame retardants. The invention further relates to a flameproofed material System and methods for producing same. The Compound according to the invention is suitable for applications such as drilling mud weighting, radioactive and electromagnetic shielding and as planting soil additive.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/114283 A2



Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Die vorliegende Erfindung betrifft ein anorganisches, halogenfreies Flammschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) mit einer mineralischen Zusammensetzung von 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen, 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen, 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen, 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid, 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen, wobei das Gewichtsverhältnis von Fe_m carbonat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 ist, das im Hochtemperaturbereich als Flammschutzmittel eingesetzt werden kann, sowie ein anorganisches, halogenfreies Flammschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm, das sowohl im Niedrigtemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich als Flammschutzmittel eingesetzt werden kann, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Flammschutzmittel. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein brandgeschütztes Stoffsystem sowie Verfahren zu dessen Herstellung. Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Verbindung prädestiniert für den Bereich der Anwendungen Bohrschlamm-Beschwerung, radioaktive und elektromagnetische Abschirmung sowie Pflanzenerde-Additiv.

Modifizierter karbonisierter Rotschlamm

5

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein modifizierten, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT), der im Hochtemperaturbereich als Flammhemmer eingesetzt werden kann, sowie
10 modifizierten, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlamm, der sowohl im Niedrigtemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich als Flammhemmer eingesetzt werden kann, und ferner ein Verfahren zu deren Herstellung.

Hintergrund der Erfindung

15

Es ist bekannt, dass Rotschlamm beim Bayer-Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumhydroxid (ATH) aus Bauxit als Abfallprodukt anfällt. Unter Rotschlamm (RS) wird im folgenden der beim Bayer-Verfahren entstandene Rückstand verstanden, der bei der
20 Gewinnung von ATH aus Bauxit anfällt.

Rotschlamm (RS), der in gewisser Weise als Bauxit minus ATH dargestellt werden kann, ist eine äußerst heterogene Substanz hinsichtlich seiner chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, seiner endothermen Eigenschaften, seines pH- Wertes, etc. Die Ursache
25 für die Heterogenität liegt einmal in der unterschiedlichen Zusammensetzung der eingesetzten Bauxite, vor allem aber darin, ob das Bayer-Verfahren mit Autoklavenaufschluss oder mit Rohraufschluss arbeitet. Beim Autoklavenverfahren wird der Aufschluss mit 30 bis 35 prozentiger Natronlauge bei Temperaturen von 170 - 180 °C durchgeführt, so dass sich ein Druck von 6 bis 8 bar einstellt. Das Rohraufschlussverfahren wurde entwickelt, um die
30 Reaktionszeit von 6 bis 8 Stunden durch Temperaturerhöhung auf 270 °C auf weniger als 1 Stunde zu verkürzen. Bei dieser Temperatur stellt sich allerdings ein Wasserdampfdruck von

60 bar am Ende des Reaktors ein. Die höheren Temperaturen des Rohraufschlusses beeinflussen auch die Zusammensetzung des Rotschlammes. Beispielsweise wird im System Eisenhydroxid/Oxidhydrat im Rohraufschlussverfahren das Gleichgewicht fast vollständig zu Hämatit (Fe_2O_3) hin verschoben. Aufgrund der Heterogenität des Rotschlammes (RS) sind seine wirtschaftlichen Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt, so dass er überwiegend als Abfall auf Deponien entsorgt werden muss.

In der WO 2012/126487 AI wurde ein so genanntes „Zero-Halogen Flame Retardent“ (OHFR)-System, basierend auf modifiziertem rehydratisiertem Rotschlamm (MR2S) beschrieben, das sich als ein kostengünstiges OHFR-System für technische Anwendungen im Wire & Cable-Bereich oder für bautechnische und kunststofftechnische Anwendungen eignet. Mit Hilfe des in der WO 2012/126487 AI offenbarten modifizierten rehydratisierten Rotschlammes kann eine flammhemmende Wirkung im Temperaturbereich von ca. 200°C - 350°C erreicht werden. Die flammhemmende Wirkung kommt dadurch zustande, dass sich die bei der Rehydratisierung des Rotschlammes entstandenen Hydroxide und Oxidhydrate des Aluminiums und Eisens - wie z. B. Gibbsite und Boehmit oder Goethit - in Oxide und Wasser zersetzen. Anwendung finden solche Produkte z. B. in Polymersystemen wie PVC oder EVA (PE). Bisher im Markt eingesetzte Produkte wie ATH oder APP reagieren zwischen 180° und 220° C und gelten als Niedrigtemperatur-Produkte. Zwischen 220° und 340° C werden Produkte wie MDH und Brucit eingesetzt, die als Hochtemperatur-Produkte gelten. Die aus RS durch Rehydratisierung hergestellten Flammhemmer (MR2S) reagieren zwischen ca. 220° C und 350° C und decken damit nach gegenwärtig üblicher Definition sowohl den Niedrigtemperatur- wie den Hochtemperaturbereich ab.

25

Zusammenfassung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Rotschlamm derart zu modifizieren, dass ein kommerziell verwertbarer kostengünstiger Grundstoff mit reproduzierbaren Eigenschaften und definierter chemischer Zusammensetzung zur Verfügung gestellt wird.

30

Durch Reduktion von Rotschlamm im saueren Milieu können aus den im Rotschlamm vorliegenden Fe(III)-Verbindungen Fe(II)-Salzlösungen erhalten werden, aus denen durch Zugabe von beispielsweise NaHCO_3 , Na_2CO_3 oder CaCO_3 Eisen(II)-carbonat (Siderit) ausgefällt werden kann. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, gehen die Erfinder
5 davon aus, dass durch eine Rekarbonisierung von Rotschlamm unter Bildung von Eisen(II)-carbonat ein Hochtemperatur(HT)-Flammschutzmittel erhalten werden kann, der seine endotherme Wirkung durch Spaltung in Oxid und CO_2 bis zu Temperaturen von mehr als 500°C entfaltet. Neben der endothermen Reaktion wirkt das freigesetzte CO_2 als Flammschutzmittel.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft daher modifizierten, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 15 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,

wobei das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 ist.

20

Da dieses Produkt durch Rekarbonisierung entsteht, erhält es den Namen MKRS (modifizierter karbonisierter Rotschlamm). Da es sich um einen Hochtemperatur-Flammhemmer handeln kann, erhält dieser den Zusatz HT (Hochtemperatur), seine Bezeichnung ist also MKRS-HT.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner modifizierten, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 30 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,

- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,

wobei das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat und das Gewichtsverhältnis der Summe von Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 beträgt.

5

In diesem Fall liegen vorzugsweise neben den Hydroxiden/Oxidhydraten des Eisens und Fe(II)-Carbonat auch Hydroxide/Oxidhydrate des Aluminiums vor, die beispielsweise eine weitere Verstärkung einer flammhemmenden Wirkung aufgrund ihrer endothermen

Eigenschaften erzeugen können. Zusätzlich können noch Phasenumwandlungen in anderen

- 10 Bestandteilen des Rotschlamm endotherm zur Wirkung kommen. Insgesamt können in mit solchen erfindungsgemäßen OFIFR-Produkten ausgerüstete Polymercompounds endotherme Reaktionen über einen Temperaturbereich von 180°C bis mehr als 500°C ablaufen. Zusätzlich wird noch flammhemmendes CO₂ freigesetzt.

- 15 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von modifiziertem, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT), umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen von Rotschlamm,
- b) Reduzieren der in dem Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-Verbindungen in saurer Lösung zu Eisen(II)-Verbindungen,
- 20 c) Zugabe einer Carbonatverbindung zu der in Schritt b) erhaltenen Eisen(II)-Verbindungen enthaltenden Lösung, wobei Eisen(II)carbonat (Siderit) gebildet wird.

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein brandgeschütztes Stoffsystem, umfassend ein brennbares Material und erfindungsgemäß modifizierten Rotschlamm.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlamm als Flammenschutzmittels bzw. Flammhemmer für brennbare Materialien, insbesondere brennbare Baustoffe, Gummi, Spanplattenmaterial, Kunststoffe, 30 insbesondere Kabelummantelungen, Kabelisolationsmasse oder Kabelfüll-Compounds.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines brandgeschützten Stoffsystems, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines brennbaren Materials,
- b) Beschichten oder Vermengen des brennbaren Materials mit erfindungsgemäßem modifizierten Rotschlamm, und dadurch
- c) Erhalten des brandgeschützten Stoffsystems.

Weiterhin wurde herausgefunden, dass chemisch modifizierter, rehydratisierter und karbonisierter Rotschlamm sowie Mischungen daraus eine Dichte von ca. $3,8 - 3,9 \cdot 10^3 \text{ kg / m}^3$ aufweisen und damit BaSO₄ (Schwerspat), der eine Dichte von $4,43 \cdot 10^3 \text{ kg / m}^3$ hat, nahe kommen. BaSO₄ wird wegen seines spezifischen Gewichts unter anderem auch als schwerer Füllstoff in Kunststoffen eingesetzt. Erfindungsgemäß kann nun an Stelle von Schwerspat chemisch modifizierter Rotschlamm MR2S-NT bzw. MKRS-HT oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Weiterhin zeigen chemisch modifizierter, rehydratisierter und karbonisierter Rotschlamm sowie Mischungen daraus in Verbindung mit einer Trägermatrix eine schalldämmende Wirkung. Sind also Kunststoffe oder z. B. Baustoffe mit diesen Produkten ausgerüstet, tritt neben der flammhemmenden auch eine schalldämmende Wirkung auf. Diese Doppelwirkung ist insbesondere bei Einsatz im Fahrzeugbau und Baubereich interessant. Baustoffe können auch mineralische Produkte wie Estrich, Beton, Gipskartonplatten, etc. sein, die dann eine entsprechende Schalldämmung aufweisen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die Begriffe „Flammschutzmittel“, „flammhemmendes Mittel“, „Flammhemmer“ und „OHFR-Agenzien“ oder auch die Abkürzung „FR“ (englisch: flame retardant) sind in der vorliegenden Beschreibung als Synonyme zu verstehen. Hierunter werden im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere nicht toxische, halogenfreie, anorganische Flammschutzmittel verstanden.

Unter „Niedrigtemperaturbereich“ wird in der vorliegenden Beschreibung der Temperaturbereich zwischen 220° C und 350° C verstanden.

5 Unter „Hochtemperaturbereich“ wird in der vorliegenden Beschreibung der Temperaturbereich zwischen 350° C und 500° C verstanden.

Unter dem Begriff "brandgeschütztes Stoffsystem" wird ein Gegenstand verstanden, bei dem ein brennbares Material mit einem flammhemmenden Mittel in Verbindung gebracht wird, so dass das Entzünden des in dem Gegenstand vorhandenen brennbaren Materials durch Feuer
10 oder Hitze verhindert oder verlangsamt wird. Insbesondere ist das flammhemmende Mittel mit dem brennbaren Material fest verbunden, beispielsweise durch Vermengen oder Beschichten.

Unter „brennbaren Materialien“ oder „entflammbaren Materialien“ werden jegliche Materialien verstanden, die brennbar oder entflammbar sind, insbesondere Polymere und nicht
15 flüchtige Kohlenwasserstoffe. Beispiele sind Acryldispersionen, Acrylharze, Elastomere, Epoxidharze, Latexdispersionen, Melaminharze, Polyamid (PA), Polyethylen (PE), PE-Copolymere, thermoplastische PE-Copolymere, vernetzte PE-Copolymere, Phenolharze, Polyesterharze (UP), Polyurethan, Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), PVC-Plastisole, thermoplastische Elastomere wie z. B. TPE, TPA, TPU, etc., Vinylesterharze und
20 Bitumen. Brennbar und entflammbar sind hier als Synonyme zu verstehen.

Unter Rotschlamm (RS) wird der beim Bayer-Verfahren entstehende Rückstand verstanden, der bei der Gewinnung von ATH aus Bauxit anfällt. Weitere Informationen zu Rotschlamm finden sich in der WO 2012/126487 AI, deren Offenbarung hiermit vollumfänglich als
25 integraler Bestandteil dieser Anmeldung aufgenommen wird. Unter modifiziertem, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) wird ein Produkt verstanden, das aus Rotschlamm (RS) durch Rekarbonisierung und ggf. Trocknen, Mahlen, Zumischen anderer Substanzen, Beschichtung der Oberfläche, etc. hergestellt wird. Unter modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm wird ein Produkt verstanden, das aus Rotschlamm (RS) durch
30 Rekarbonisierung sowie Rehydratisierung und ggf. Trocknen, Mahlen, Zumischen anderer Substanzen, Beschichtung der Oberfläche, etc. hergestellt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein anorganisches, halogenfreies Flammschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 5 - 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
 - 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
 - 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
10 - gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,

wobei das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 ist.

- In dem anorganischen, halogenfreien Flammschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) beträgt das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden
15 des Eisens vorzugsweise mindestens 1, stärker bevorzugt mindestens 2, stärker bevorzugt
mindestens 3, stärker bevorzugt mindestens 4, stärker bevorzugt mindestens 5, stärker
bevorzugt mindestens 7, stärker bevorzugt mindestens 9, stärker bevorzugt mindestens 19. Zur
Verdeutlichung, wenn beispielsweise das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den
Oxiden des Eisens 19 beträgt und unter der Annahme, dass sämtliche Eisenverbindungen
20 entweder als Fe(II)carbonat oder als Oxide des Eisens vorliegen, liegen 95 Gewichtsprozent
der Eisenverbindungen als Fe(II)carbonat und 5 Gewichtsprozent der Eisenverbindungen als
Oxide des Eisens vor.

- Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein anorganisches, halogenfreies Flammschutzmittel
25 aus modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm (MKRS-HT/MR2S-NT)
mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
 - 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
30 - 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und

- gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,

wobei das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat und das Gewichtsverhältnis der Summe von Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 beträgt.

- 5 In dem anorganischen, halogenfreien Flammenschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm beträgt das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat und Eisenhydroxid/Oxidhydraten zu den Oxiden des Eisens vorzugsweise mindestens 1, stärker bevorzugt mindestens 1,5, stärker bevorzugt mindestens 2, stärker bevorzugt mindestens 3, stärker bevorzugt mindestens 4, stärker bevorzugt mindestens 5, stärker bevorzugt mindestens 7, stärker bevorzugt mindestens 9, stärker bevorzugt mindestens 19.

Zur Verdeutlichung, wenn beispielsweise das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden des Eisens 2 beträgt und das Gewichtsverhältnis der Summe von Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat zu den Oxiden des Eisens ebenfalls 2 beträgt und unter der Annahme, dass
15 sämtliche Eisenverbindungen entweder als Fe(II)carbonat, Eisenhydroxid, Eisenoxidhydrat oder als Oxide des Eisens vorliegen, liegen 40 Gewichtsprozent der Eisenverbindungen als Fe(II)carbonat, 40 Gewichtsprozent der Eisenverbindungen als Eisenhydroxid bzw. Eisenoxidhydrat und 20 Gewichtsprozent der Eisenverbindungen als Oxide des Eisens vor.

- 20 In dem anorganischen, halogenfreien Flammenschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm liegen vorzugsweise neben den Hydroxiden/Oxidhydraten des Eisens und Fe(II)-Carbonat, auch Hydroxide/Oxidhydrate des Aluminiums vor, die eine weitere Verstärkung der flammhemmenden Wirkung aufgrund ihrer endothermen Eigenschaften erzeugen können. Hierbei beträgt das Gewichtsverhältnis der Summe von
25 Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxidhydrat zu Aluminiumoxid vorzugsweise mindestens 1, stärker bevorzugt mindestens 1,5, stärker bevorzugt mindestens 2, stärker bevorzugt mindestens 3, stärker bevorzugt mindestens 4, stärker bevorzugt mindestens 5, stärker bevorzugt mindestens 7, stärker bevorzugt mindestens 9, stärker bevorzugt mindestens 19.

- 30 Sofern nicht explizit etwas anderes vermerkt ist, gelten die folgenden Ausführungen sowohl für das anorganische, halogenfreie Flammenschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten

Rotschlamm (MKRS-HT) als auch für das erfindungsgemäße anorganische, halogenfreie Flammenschutzmittel aus modifiziertem, karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm (MKRS-HT/MR2S-NT), die beide zusammengenommen im folgenden auch vereinfacht als „modifizierter Rotschlamm“ oder „(erfindungsgemäßes) Flammenschutzmittel“ bezeichnet werden.

Die mineralische Zusammensetzung des modifizierten Rotschlammes umfasst:

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 10 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen.

15 Dabei kann die mineralische Zusammensetzung des modifizierten Rotschlammes 10 bis 45, 30 bis 50, oder 20 bis 40 Gewichtsprozent Eisenverbindungen umfassen.

Dabei kann die mineralische Zusammensetzung 12 bis 30, 20 bis 35, oder 15 bis 25 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen umfassen.

20 Dabei kann die mineralische Zusammensetzung 5 bis 15, 8 bis 17, oder 7 bis 16 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen, insbesondere SiO_2 , umfassen.

25 Dabei kann die mineralische Zusammensetzung 4 bis 10, 2 bis 8, oder 3 bis 9 Gewichtsprozent Titandioxid (TiO_2) umfassen.

Dabei kann die mineralische Zusammensetzung 1 bis 6, 0,5 bis 2,5, 0,75 bis 4, oder 0,6 bis 1,5 Gewichtsprozent Calciumverbindungen, insbesondere CaO , umfassen.

30 Dabei kann jeder der oben angegebenen Bereiche kombiniert werden.

Unter „unvermeidbare Verunreinigungen“ werden Bestandteile verstanden, die als Verunreinigung in den Ausgangsmaterialien, beispielsweise in dem einem Bayer-Verfahren unterworfenen Bauxit, oder Verunreinigungen, die herstellungsbedingt entstehen oder Eingang in das Produkt finden. Insbesondere aufgrund der Heterogenität des Rotschlammes, wie
5 eingangs erwähnt, sind solche Verunreinigungen nicht vermeidbar. Sie tragen aber nicht entscheidend zur flammhemmenden Wirkung des modifizierten Rotschlammes bei.

In einer Weiterbildung der Erfindung beträgt der Anteil an wasserlöslichem Natriumverbindungen, ausgedrückt als Gewichtsprozent Na_2O , in dem modifizierten
10 Rotschlamm nicht mehr als 0,03, vorzugsweise 0,003 bis 0,03 Gewichtsprozent.

In noch einer Weiterbildung der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße (d_{50}) in dem modifizierten Rotschlamm nicht mehr als $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,5 bis $10 \mu\text{m}$ oder 1 bis $5 \mu\text{m}$ (mikroskaliger modifizierte Rotschlamm) bzw. 100 bis 900 nm oder 200 bis 750 nm
15 (nanoskaliger modifizierte Rotschlamm).

In noch einer Weiterbildung der Erfindung beträgt die Restfeuchte des modifizierten Rotschlammes nicht mehr als 0,4 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 0,3 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 0,2 Gewichtsprozent.

20

Die chemische Zusammensetzung von Rotschlamm ist in Tabelle 1, die chemische Zusammensetzung von MKRS-HT in Tabelle 2 und die chemische Zusammensetzung von modifiziertem, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlamm in Tabelle 3 (MKRS-HT/MR2S-NT) dargestellt

25

Tabelle 1**Rotschlamm (Gewichtsprozent)**

	Typisch	Bandbreite
5		
Eisenverbindungen	40	10 - 50
Aluminiumverbindungen	25	12 - 35
Siliziumverbindungen (v.a. SiO_2)	15	5 - 17
Titandioxid	7	2 - 10
10 Calciumverbindungen	1	0,5 - 6
Natriumverbindungen	9	3 - 10
Sonstige	3	0 - 3

Tabelle 2**MKRS - HT**

Eisenverbindungen	Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1
Aluminiumverbindungen	unverändert als Al-Salze oder Al_2O_3
20 Na_2O lösl.	vorzugsweise kleiner gleich 0,03 Gewichts%
andere Bestandteile des RS	unverändert
mittlere Teilchengröße (d_{50})	vorzugsweise kleiner gleich 50 μm , vorzugsweise 0,5 - 10 μm
Restfeuchte	vorzugsweise kleiner gleich 0,4 Gewichts%

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

5	Eisenverbindungen	Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat und der Summe von Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1
	Aluminiumverbindungen	Gewichtsverhältnis der Summe von Aluminiumhydroxid und -oxidhydrat zu Aluminiumoxid vorzugsweise mindestens 1
	Na ₂ O lösl.	vorzugsweise kleiner gleich 0,03 Gewichts%
10	andere Bestandteile des RS	unverändert
	mittlere Teilchengröße (d 50)	vorzugsweise kleiner gleich 50 µm, vorzugsweise 0,5 - 10 µm
	Restfeuchte	vorzugsweise kleiner gleich 0,4 Gewichts%

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die Oberfläche des modifizierten Rotschlammes mit
 15 mindestens einer Substanz versehen ist, welche die Verträglichkeit der Teilchen des modifizierten Rotschlammes mit einer Polymermatrix verbessert. Hierdurch kann die Einarbeitung des modifizierten Rotschlammes in das zu schützende brennbare Material, das in der Regel eine Polymermatrix aufweist, erleichtert werden und die Bindung der Komponenten verbessert werden. Ebenfalls kann hierdurch das Eigenschaftprofil des Polymercompounds
 20 gezielt gesteuert werden.

Als vorteilhaft hat sich hierbei erwiesen, wenn die Substanz ein
 Oberflächenmodifizierungsmittel ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
 Organosilanen, Organotitanaten, Organo-Zirkonaluminaten, Carbonsäurederivaten,
 25 Weichmachern, Oligomer- und Polymer-Vorstufen, Ionomeren, Borsäure und deren Metallsalze und Derivate, Zinkstannaten, Zinkhydroxystannaten oder Kombinationen hiervon.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Flammenschutzmittel in Kombination mit Synergisten, insbesondere Organoclays (Nanoclays), Zinnverbindungen und Boraten, vor.

Es ist ebenfalls bevorzugt, wenn das Flammenschutzmittel ferner mindestens einen weiteren flammhemmenden Zusatz in einem Anteil bis zu 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 60 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 15 bis 40 Gewichtsprozent enthält.

5

Als weiterer flammhemmender Zusatz eignet sich insbesondere eine endotherm reagierende Substanz, vorzugsweise eine endotherm reagierende Substanz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumhydroxid, Boehmit, Gibbsite, Goethit, Magnesiumhydroxid, Huntit, Brucit oder Mischungen hiervon.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels als Flammhemmer für brennbare Materialien, insbesondere brennbare Baustoffe, Gummi, Spanplattenmaterial, Kunststoffe, insbesondere Kabelummantelungen, Kabelisoliationsmasse oder Kabelfüllmassen-Compounds.

15

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein brandgeschütztes Stoffsystem, umfassend ein brennbares Material und ein erfindungsgemäßes Flammenschutzmittel.

Als brennbares Material kommt insbesondere ein Baustoff, ein Gummiprodukt, eine
20 Spanplatte, eine Fassadenverkleidung oder ein Kunststoffprodukt, insbesondere eine Kabelummantelung, Kabelisoliationsmasse oder ein Kabelfüllmassen-Compound, in Frage.

Das brandgeschützte Stoffsystem enthält das Flammenschutzmittel vorzugsweise in einem Anteil von 3 bis 95 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 5 bis 90 Gewichtsprozent, stärker
25 bevorzugt 10 bis 80 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 20 bis 75 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 25 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 60 Gewichtsprozent.

In einer Weiterbildung umfasst das in dem brandgeschützten System verwendete Flammenschutzmittel den erfindungsgemäß modifizierten Rotschlamm in einem Anteil von 30
30 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 40 bis 95 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 50 bis 90 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 60 bis 85 Gewichtsprozent, und der jeweils

verbleibende Anteil von 0 bis 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 60 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 15 bis 40 Gewichtsprozent, wird durch eine weitere flammhemmende Zusammensetzung gebildet. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die weitere flammhemmende Zusammensetzung eine organische,

5 nichttoxische endotherm reagierende Substanz wie APP, MC, MIC etc. und/oder einen Synergisten umfasst. Hierbei ist es ebenfalls vorteilhaft, wenn die weitere flammhemmende Zusammensetzung Salzhhydrate, Hydroxide, Oxidhydrate und Carbonate, Oxycarbonate sowie Hydroxycarbonate umfasst.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines brandgeschützten Stoffsystems, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines brennbaren Materials,
- b) Beschichten oder Vermengen des brennbaren Materials mit dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel, und dadurch

15 c) Erhalten des brandgeschützten Stoffsystems.

Hierbei ist es vorteilhaft, wenn das Flammschutzmittel vor dem Beschichten oder Vermengen des Schrittes b) physikalisch behandelt, insbesondere gemahlen oder desagglomert wird, vorzugsweise zusammen mit Synergisten, insbesondere Organoclays (Nanoclays),

20 Zinnverbindungen und Boraten, und/oder mindestens einem weiteren flammhemmenden Zusatz.

Vorzugsweise wird das in Schritt b) genannte Flammschutzmittel einer Oberflächenmodifizierung unterzogen. Diese erfolgt vorzugsweise vor dem Beschichten oder

25 Vermengen mit dem brennbaren Material.

Die Oberflächenmodifizierung des Flammschutzmittels umfasst vorzugsweise ein Versehen der Oberfläche des Flammschutzmittels mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel, das aus der Gruppe, bestehend aus Organosilanen, Organotitanaten, Organo-Zirkonaluminaten,

30 Carbonsäurederivaten, Weichmachern, Oligomer- und Polymer-Vorstufen, Ionomeren, Borsäure und deren Metallsalze und Derivate, Zinkstannaten, Zinkhydroxystannaten oder

Kombinationen hiervon, ausgewählt ist.

Es ist ebenfalls vorteilhaft, wenn Synergisten, insbesondere bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels in Elastomer-, Thermoplast- und Duromer-Systemen,
5 in Form so genannter „Master Batches“ (Wirkstoffkonzentraten) in flüssiger, pastöser oder Granulat-Form bei der Verarbeitung zugegeben werden.

Ein erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des modifizierten, karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) umfasst die Schritte:

- 10 a) Bereitstellen von Rotschlamm,
- b) Reduzieren der in dem Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-Verbindungen in saurer Lösung zu Eisen(II)-Verbindungen,
- c) Zugeben einer Carbonatverbindung zu der in Schritt b) erhaltenen Eisen(II)-Verbindungen enthaltenden Lösung, wobei Eisen(II)carbonat (Siderit) gebildet
15 wird.

Bevorzugte Reduktionsmittel, die in Schritt b) eingesetzt werden können, sind schwefelhaltige Reduktionsmittel, insbesondere Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und Schwefeldioxid (SO_2).

- 20 Die Reduktion der in dem Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-Verbindungen zu Eisen(II)-Verbindungen gemäß Schritt b) findet vorzugsweise in schwach saurer Lösung, beispielsweise bei einem pH-Wert von 4 bis 6, insbesondere einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5, statt.

- Bevorzugte Carbonatverbindungen, die in Schritt c) eingesetzt werden können, sind
- 25 Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Erdalkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und Calciumcarbonat (CaCO_3). Gegebenenfalls muss, wie es dem Fachmann aufgrund seines Fachwissens ersichtlich ist, der pH-Wert der in Schritt b) erhaltenen sauren Eisen(II)-Verbindungen enthaltenden Lösung vor dem Schritt c) in geeigneter Weise eingestellt werden, um durch
30 Zugabe einer Carbonatverbindung Eisen(II)-carbonat (Siderit) zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein weiteres Verfahren zur Herstellung des modifizierten Rotschlammes, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen von Rotschlamm (RS);
- b) Separate Herstellung von Eisen(II)carbonat aus zur Verfügung stehenden
5 Ausgangssubstanzen ;
- c) Vermischen von RS und Eisen(II)carbonat
- d) Erhalten von modifiziertem carbonisiertem Rotschlamm (MKRS-hat).

Auf diesem Weg kann das Eisen(II)carbonat leicht Modifikationen durch physikalische
10 und/oder chemische Methoden unterzogen werden, um speziell anwendungstechnische Eigenschaften zu erreichen.

Der erfindungsgemäße modifizierte, karbonisierte und rehydratisierte Rotschlamm kann hergestellt werden, indem modifizierter, karbonisierter Rotschlamm (MKRS-HT), wie
15 beispielsweise oben beschrieben, und modifizierter, rehydratisierter Rotschlamm (MR2S-NT), wie beispielsweise in der WO 2012/126487 AI, deren Offenbarung hiermit vollumfänglich aufgenommen wird, beschrieben, getrennt voneinander hergestellt werden und anschließend unter Erhalt des modifizierten, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlammes vermischt werden.

20 Durch geeignete Reaktionsführung ist es aber auch möglich, im Rotschlamm sowohl eine Rehydratisierung als auch eine Rekarbonisierung unter Erhalt des modifizierten, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlammes ablaufen zu lassen. Um die Modifizierung gezielt in die eine oder andere Richtung zu lenken, können geeignete technische Maßnahmen ergriffen
25 werden, wie z.B. Reaktionsführung unter (oxidativ) inertem Prozeßgas, spezielle Trocknung mit unmittelbar anschließender Oberflächenmodifizierung ("Versiegelung") für eine bevorzugte Modifizierung in Richtung Siderit. Soll hingegen überwiegend Goethit entstehen, wird mit Luftsauerstoff oder alternativ Ozon gearbeitet, die die Fe(II)-Salzlösungen zu Fe(III)-Salzlösungen oxidieren. Mit Anheben des pH-Werts fällt Goethit an, der ebenfalls getrocknet
30 und oberflächenversiegelt werden kann.

Die Oberflächenmodifizierung/Versiegelung dient darüber hinaus dazu eine optimale Anbindung der Polymermoleküle in der Interphase zum OHFR-Flammhemmer zu garantieren. Hierdurch werden die Compouneigenschaften gezielt gesteuert.

- 5 Durch eine gezielte Prozeßführung unter Inertgas oder mit Luftsauerstoff, Trocknung und Oberflächenmodifizierung ist die Herstellung eines für die gewünschte Verwendung maßgeschneiderten, karbonisierten und rehydratisierten Rotschlamm möglich.

- Das so genannte inerte Prozessgas/ Schutzgas sollte von allen oxidierend wirkenden
10 Komponenten, speziell (Luft-)Sauerstoff frei sein. Eingesetzt wird insbesondere ein zu gleichen Teilen aus Stickstoff und Argon (WIG- Schweiß- Qualität ist ausreichend) zusammengesetztes Prozessgas, welches im Kreislauf gefahren wird.

- Im folgenden werden Beispiele, Versuche und weitere Ausführungsformen beschrieben, die
15 allerdings nicht zur Beschränkung der vorliegenden Erfindung führen sollen. Vielmehr dienen sie der Verdeutlichung der erfindungsgemäßen Lehre und deren Vorteile.

Herstellung von modifiziertem Rotschlamm:

- 20 Beispiele

Beispiel 1

- 4 g Rotschlamm mit einem Fe₂O₃-Gehalt von 40 % (1,6 g Fe₂O₃ = 0,01 mol) wurden im
Becherglas mit 60 ml konzentrierter Salzsäure (0,6 mol) versetzt und 24h bei Raumtemperatur
25 gerührt.

Nach diesem Zeitraum konnte ein Rückstand von 3,2 g abgetrennt werden, d. h. 0,8 g Fe₂O₃ hatten sich aufgelöst (50 %). Bei längerem Rühren und höheren Temperaturen kann weiteres Fe₂O₃ aufgelöst werden.

- Der ph-Wert der Filtratlösung wurde mit verdünnter NaOH (0,5 mol NaOH in 100 ml Wasser)
30 auf 4,5 eingestellt. Danach wurden 0,05 mol Na₂S₂O₃ · 7 H₂O (1,3 g) in 50 ml H₂O zugegeben. Nach einigen Stunden wurde die gelbe Lösung nahezu farblos. Aus dieser Lösung

wurden durch Zugabe von 0,8 g Na₂CO₃ 1,2 g Fällungsprodukt erzeugt. Dieses Produkt bestand gemäß PXRD zu jeweils 50 % aus Siderit und Goethit. Nach längerem Zeitraum färbt sich das ausgefällte Produkt zunächst grünlich und dann braun, d. h. das Fe(II)carbonat hat sich an der Luft zu Fe(III)-Verbindungen oxidiert. Wird dagegen Sauerstoff ausgeschlossen, fällt überwiegend Siderit an, der langfristig stabil bleibt.

Es zeigt sich also, dass unter inerten Bedingungen Siderit ausgefällt wird, unter oxidativen Bedingungen am Ende Goethit. Zwischenstufen, die Siderit und Goethit enthalten, können jederzeit abgefangen und getrocknet und ggf. oberflächenversiegelt werden.

10 Beispiel 2

Die eingesetzten Geräte sind vorzugsweise ein entsprechend ausgerüsteter Sprühturm (von NIRO Atomizer, Copenhagen). Hierbei fällt das getrocknete und optional gleichzeitig oberflächenmodifizierte Material z. B. gemäß Oberflächenmodifizierung "A" (s.unten) mikroskalig an. Falls aus anwendungstechnischen Gründen ein nanoskaliges Material benötigt wird, kann die Oberflächenbeschichtung nach dem Trocknen mittels eines Swirl Fluidizers in dem nach geschalteten Fluidmischer/Schnellmischer durchgeführt werden.

Sprühturm:

20 Im Sprühturm erfolgt vorzugsweise die Trocknung, die Einstellung der Kornverteilungskurve (Top-cut; d₉₀, d₅₀ und d₁₀) und optional die Oberflächenmodifizierung des Materials.

Im hier dargestellten Fall, d.h. mit Oberflächenmodifizierung "A", wird dem einzutragenden Slurry mit einem Feststoffgehalt, welcher in weiten Grenzen variiert werden kann, von zum Beispiel 50 %, die entsprechende Menge an Amino-propyl-tris ethoxy-silan (1 Gew.% AMEO von Evonik/Degussa bezogen auf den Feststoffgehalt ; siehe Kapitel „Oberflächenmodifizierung“) unter intensivem Rühren zugesetzt. Das Organosilan reagiert durch Hydrolyse zu einem Oligo-organosilanol, welches auf die Oberfläche des zu trocknenden Materials aufzieht und dort unter Bildung kovalenter Bindungen fixiert wird (siehe Edwin S. Plueddeman, Silane Technology, Elsevier, NY, USA)

Zusätzlich ist dem Slurry 0.3 Gew.% (bezogen auf den Feststoffgehalt) DISPEX A 80 als Dispergier- und Verflüssigungsmittel, welches die Pumpbarkeit des Slurries erst ermöglicht, zugefügt.

- 5 Die Sekundärpartikelgröße (d.h. der gewünschte Agglomerationsgrad) wird durch die Variation von der Eintritts- (typischerweise zwischen 500 °C und 300 °C) und Austrittstemperatur (typischerweise zwischen 120 °C und 60 °C) des Prozessgases, der Sprühscheiben-Umdrehungszahl, der Zahl und Geometrie der Düsenöffnungen, des Durchsatzes pro Stunde an Slurry, in Grenzen auch über die Slurry-Konzentration
10 (Feststoffgehalt) eingestellt.

Wird der Sprühturm, ohne die Aminosilan-Oberflächenmodifizierung verwendet, entsteht ein mikroskaliger MR2S-NT oder MKRS-HT mit optimiertem Goethit- oder Siderit-Gehalt (je nach Optimierungswunsch entsprechend der oben beschriebenen Prozessführung) .

15

Optional wird in einer nach geschalteten Stiftmühle (Fa. Alpine) „des-agglomeriert“, d.h die mittlere Teilchengröße auf eine Bandbreite von 1 bis 1,5 µm (d50) eingestellt.

- Die Kornverteilungskurve entspricht in etwa der eines feinteilig gefällten
20 Aluminumhydroxids, wie z.B. MARTINAL OL 104 (Martinswerk / Albemarle) oder SUPERFINE SF4ESD (Alcan Ltd.), oder der eines synthetischen Magnesiumhydroxids, wie z.B. MAGNIFIN H5 (Magnesit Prod. Gesellschaft).

- Diese Kornverteilungskurve ermöglicht ein nahezu optimales Compoundieren in die meisten
25 thermoplastischen und duroplastischen Polymersysteme sowie in Kautschuksysteme. Das gleiche trifft auf alle thermoplastischen Elastomer (TPE)-Systeme zu.

Swirl Fluidizer:

- 30 Im Swirl Fluidizer erfolgt vorzugsweise die Trocknung und die Einstellung eines nanoskaligen Produktes.

Die optionale Oberflächenmodifizierung wird ausschließlich im nach geschalteten Fluidmischer (Schnellmischer) vorgenommen.

- 5 Hierbei kann eine Vielzahl von Oberflächenmodifizierungsmitteln fester, flüssiger oder pastöser Konsistenz verwendet werden. Es ist auch eine in-situ Polymerisation auf der Oberfläche der OHFR-Systeme, wie MR2S-NT oder MKRS-HT, möglich.

10 Im Swirl Fluidizer wird unter den gleichen Prozessgasbedingungen wie im Sprühturm das erfindungsgemäße Material mittels einer frequenzgesteuerten Monoschnecke in den Reaktionsraum transportiert. Das entsprechend konfigurierte Werkzeug zerteilt das zu trocknende Material im Prozessgas, wobei vorwiegend nanoskalige Primärpartikel entstehen.

15 Durch den Durchsatz pro Stunde, die Eintritts- und Austrittstemperatur des Prozessgases, und die als Steuergröße gewählte Restfeuchte des erfindungsgemäßen Materials sowie die Konfiguration und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Werkzeugs wird der Prozess gezielt so gesteuert, dass das Produkt nanoskalig anfällt.

20 Wenn eine Oberflächenmodifizierung durchgeführt werden soll, wird das trockene Material (Restfeuchte üblicherweise 0,05 %) über eine Zellradschleuse direkt in den nach geschalteten Fluidmischer dosiert und dort gemäß der Beschreibung „Oberflächenmodifizierung A ,B, C und D" beschichtet.

25 Hierbei wird die Austrittstemperatur des optimierten MR2S-NT oder MKRS-HT (typischerweise 80 °C), welche sich im Fluidmischer auf ca. 50 °C Equilibrium abkühlt, dazu benutzt, den Oberflächenmodifizierungsprozess effektiver zu gestalten, da sich das Mischgut schneller auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufheizt.

30 Der Kühlmischer kühlt das Produkt auf Raumtemperatur ab, so dass sofort ohne Zwischensilo-Lagerung abgesackt werden kann.

DTA- und TG-Analysen:

Figur 1 zeigt DTA- und TG-Kurven von Rotschlamm (Vergleichsbeispiel). Zwischen 220 °C und 350 °C sind endotherme Reaktionen sichtbar, die auf Restgehalte von Gibbsit/Boehmit und Goethit zurückzuführen sind. Im Rotschlamm sind die Zersetzungsintervalle von Hydroxiden/Oxidhydraten des Aluminiums und des Eisens in etwas höhere Temperaturbereiche verschoben.

Figur 2 zeigt DTA- und TG-Kurven von Rotschlamm, der in Richtung Gibbsit rehydratisiert worden ist (Referenzbeispiel). Dabei ist zusätzlich auch Goethit entstanden. Die endotherme Reaktion findet zwischen 210°C und 350°C statt.

Figur 3 zeigt DTA- und TG-Kurven von Rotschlamm, der in Richtung Goethit rehydratisiert worden ist (Referenzbeispiel). Dabei ist zusätzlich auch Gibbsit entstanden. Die endotherme Reaktion findet zwischen 210°C und 350°C statt.

Figur 4 zeigt DTA und TG-Kurven von Rotschlamm, der in Richtung Siderit rekarbonisiert worden ist (erfindungsgemäßes Beispiel: modifizierter, karbonisierter Rotschlamm (MKRS-HT)). Die endotherme Reaktion findet zwischen 350°C und 500°C statt, also im Hochtemperaturbereich (HT).

Figur 5 zeigt DTA- und TG-Kurven von Rotschlamm, der sowohl in Richtung Goethit rehydratisiert als auch in Richtung Siderit rekarbonisiert worden ist (erfindungsgemäßes Beispiel: modifizierter, karbonisierter und rehydratisierter Rotschlamm (MKRS-HT/MR2S-NT)). Die endotherme Reaktion findet für die Hydroxide/Oxidhydrate Goethit/Gibbsit zwischen 220°C und 350°C im Niedrigtemperaturbereich (NT) und für Siderit zwischen ca. 350°C - 500°C im Hochtemperaturbereich (HT) statt. Produkte dieser Art zeigen also endotherme Reaktionen von ca. 220°C bis 500°C.

30 Röntgenographische Analysen:

Figur 6 (Diagramm 1) zeigt das Röntgendiagramm von Rotschlamm, der in Richtung Gibbsit rehydratisiert worden ist (vgl. DTA- und TG-Kurven Figur 2). Die Liniendiagramme zeigen:

Liniendiagramm A:

- 5 Typ: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 °
mm Operations: Import

Liniendiagramm B:

- 10 Typ: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - S (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi Operations: Y Scale Add 125 I Background 0.000,1.000 I Y Scale M Import

15 Legende:

■ 00 033 0664 (*) - Hematit, syn - Fe₂O₃ - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13

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

• 01-070-2038 (C) - Gibbsit - Al(OH)₃ - Y: 7.80% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 8.68400 - b 5.07800 - c 9.73600 - a

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

▲ 00-049-0007 (*) - Natriumaluminiumsilikat - Na_{1.15}Al_{1.15}SiO_{8.504} - Y: 0.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a

90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitiv - Pc21b

25

Figur 7 (Diagramm 2) zeigt das Röntgendiagramm von Rotschlamm, der in Richtung Goethit rehydratisiert worden ist (vgl. DTA- und TG-Kurven Figur 3). Die Liniendiagramme zeigen:

Liniendiagramm A :

Typ: PSD fast scan - Start: 5.000 ° - End
time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) —Time
Theta: 1.544 ° - Phi: 0.00 ° - Auxl: 0 OA

5 Add 83 ~ Range Op. A+B Import

Liniendiagramm B :

Typ: 2Th/Th loeked - Start: 5.000 ° - End
time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) — Time
Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 °

10

Legende:

- 00-033-0664 (*) - Hematit, syn - Fe₂O₃ - Y: 21.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
Rhomb.H.axes - a 5.03560 - b 5.03
90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 301.9
- 15 ▼ 00-021-1276 (*) - Rutil, syn - TiO₂ - Y: 8.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a
4.59330 - b 4.59330 - c 2.95
90.000 - Primitive - P4₂/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/ Ic
- ▶ 01-081-0463 (C) - Goethit, syn - FeO(OH) - Y: 34.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
Orthorhombic - a 4.61580- b 9.95
- 20 90.000 - gamma 90.000- Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.915

Figur 8 (Diagramm 3) zeigt das Röntgendiagramm von Rotschlamm, der in Richtung Siderit rekarbonisiert worden ist (vgl. DTA- und TG-Kurven Figur 4). Die Liniendiagramme zeigen:

25 Liniendiagramm A :

Typ: 2Th/Th loeked — Start: 5.000 ° - End: 7
Temp.: 25 °C (Room) — Time Started: 15 s
° - Phi: 0.00 ° - X: 0 Operations: Y Scale Add 1

Liniendiagramm B:

Typ: 2Th/Th locked— Start: 5.000 °

time: 10. s — Temp.: 25 °C (Room)

° — Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:

5 Import

Legende:

■ 00-033-0664 (*) — Hematit, syn — Fe₂O₃ — Y: 1.83 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —
Rhombo.H.axes — a 5.03560 — b 5.03

10 90.000 — gamma 120.000 — Primitiv — R-3c (167) - 6-301 .926 — I/Ic PDF

◆ 01-083-1764 (C) — Siderit — Fe(CO₃) — Y: 4.79 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —
Rhombo.H.axes — a 4.691 60 — b 4.69160

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

* 00-049-0007 (*) — Natriumaluminiumsilikat — Na₁.15Al₁.15SiO₄.8504 — Y: 0.53 % — d
15 x by: 1. — WL: 1.5406 - Orthorhomb

10.2 1400 — alpha 90.000 — beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive — Pc21b (

▼ 00-021-1276 (*) — Rutil, syn — TiO₂ — Y: 0.49 % — d x by: 1. — WL: 1.5406 —
Tetragonal — a 4.59330 — b 4.59330 — c 2.

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

20

Figur 9 (Diagramm 4) zeigt das Röntgendiagramm von Rotschlamm, der sowohl in Richtung Siderit rekarbonisiert wie in Richtung Goethit rehydratisiert worden ist (vgl. DTA- und TG-Kurven Figur 5). Das Liniendiagramm zeigt:

25 Liniendiagramm A:

33% Rotschlamm+33% Siderit+33%

End: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step ti

14 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta Opera

Legende:

- 00-033-0664 (*) - Hematit, syn - Fe₂O₃ - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: **1.5406** - Rhombo.H.axes - a 5.03560- b 5.03560- c gamma 120.000- Primitiv - R 3c (167) -6- 301.926- I/Ic PDF
- 5 ♦ 01-083-1764 (C) - Siderit - Fe(CO₃) - Y: 6.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.691 60 - b 4.69160 - c 15 gamma 120.000 - Primitiv - R-3c (167) - 6 - 293.169 - I/Ic PDF 3.6
- ▼ 00-021-1276 (*) - Rutil, syn - TiO₂ - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920
- 10 90.000 - Primitive - P4₂/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/Ic PDF 3.4 – S
- ▶ 01-081-0463 (C) - Goethit, syn - FeO(OH) - Y: 3.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.61580 - b 9.95450 – gamma 90.000 - Primitiv - Pbnm (62) - 4 - 138.91 5 - I/Ic PDF 2.

15 Diskussion

Die Standardmethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Phasenbestandes von pulverförmigen Proben ist die Röntgenpulverdiffraktometrie. Sie ist eine vielseitig anwendbare, zerstörungsfreie Methode, die auch detaillierte Informationen über den atomaren Aufbau und die Kristallstruktur sowohl von natürlich vorkommenden, als auch synthetisch hergestellten Materialien liefern kann. Dabei zeigt jedes kristalline Material bei Beleuchtung mit Röntgenstrahlung ein einzigartiges und charakteristisches Beugungsmuster, das durch Größe, Symmetrie und atomaren Aufbau definiert ist und zur eindeutigen Identifikation herangezogen werden kann.

25

Unter dem Begriff „Thermische Analyse“ werden Methoden zusammengefasst, die chemische und/oder physikalische Eigenschaften einer Verbindung als Funktion der Temperatur messen. Hierbei wird bei der Thermogravimetrie (TG) die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Dazu dient eine in das

Messgerät integrierte Thermowaage. Hingegen nutzt die Differenz-Thermoanalyse (DTA) den charakteristischen Wärmeenergieumsatz bei einem Phasenübergang zur quantitativen und

qualitativen Analyse. Hierbei wird die Temperatur der Probe mit der einer Referenzsubstanz verglichen.

Die Röntgendiagramme und die DTA- und TG-Kurven beweisen, dass Rotschlamm sowohl rehydratisiert wie auch rekarbonisiert werden kann. In allen Fällen wurde Rotschlamm verwendet, der beim Rohraufschluß (270 °C/60 bar) anfällt.

Bei der Rekarbonisierung entsteht hauptsächlich Siderit, bei der Rehydratisierung hauptsächlich Gibbsit/Boehmit und vor allem Goethit.

10

Bei der Herstellung dieser Produkte wurde Rotschlamm im ersten Schritt in saurer Lösung reduziert. Im zweiten Schritt wurde aus dieser Lösung unter oxidativ inerten Bedingungen durch Zusatz von NaHCO_3 , Na_2CO_3 oder CaCO_3 Siderit ausgefällt. Soll in Richtung Gibbsit oder Goethit optimiert werden, werden durch Anhebung des pH-Wertes unter oxidierenden Bedingungen Goethit und Gibbsit ausgefällt.

15

Insgesamt und erfindungsgemäß können also aus Rotschlamm durch Rehydratisierung oder Rekarbonisierung OHFR-Systeme hergestellt werden, die im Bereich 210°C bis 310°C , bzw. 350°C bis 500°C ihre endotherme flammhemmende Wirkung entfalten.

20

Durch Hintereinanderschaltung von Rekarbonisierung und Rehydratisierung oder durch Mischung von karbonisierten und rehydratisiertem Rotschlamm können also maßgeschneiderte OHFR-Produkte für alle Typen von Kunststoffsystemen hergestellt werden sowohl im Niedrigtemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich.

25

Aus den Figuren wird ersichtlich, wie sich modifizierter rehydratisierter oder modifizierter karbonisierter Rotschlamm, der entweder überwiegend in Richtung Gibbsit / Boehmit und Goethit / Lepidocrocit / Akaganeit oder überwiegend in Richtung Siderit modifiziert worden ist, thermisch zersetzt und in welchen Temperaturbereichen.

30

Aus den Hydroxiden bzw. den Oxidhydraten des Aluminiums und des Eisens entstehen

hierbei die jeweiligen Oxide und Wasser, aus Eisen(II)carbonat entsteht das entsprechende Oxid und CO_2 . Das entstehende CO_2 wirkt zusätzlich feuerlöschend.

5 Insbesondere Siderit zersetzt sich in einem Temperaturintervall, bei dem die Hydroxide und Oxidhydrate schon längst zersetzt sind und somit keinen effektiven Beitrag zum Flammschutz mehr leisten können.

Die deutlich höhere Zersetzungstemperatur von Siderit ist insofern vorteilhaft, als beim Test nach UL 94 Vertikal nach der kompletten Dehydratisierung der Hydroxide und Oxidhydrate der Brandvorgang wieder aufleben kann. Mit auf hohen Sideritgehalt optimiertem MKRS-HT steht somit für höhere Temperaturintervalle ein geeigneter OHFR-Flammhemmer zur Verfügung.

15 Insgesamt bietet sich die Möglichkeit ein FR-System zu entwickeln, bei dem durch geschickte Kombination von Niedertemperatur-OHFR-Agenzien, wie ATH oder Goethit, Lepidocrocit, Akaganeit, und Hochtemperatur-OHFR-Agenzien, wie vorzugsweise Eisen(II)carbonat, der erforderliche Flammschutz, respektive die systemimmanente Brandausbreitung so gesteuert werden kann, daß für jedes Polymer-, respektive FR-Compound-System der optimale OHFR Effekt erreicht wird.

20 Mit modifiziertem rehydratisiertem Rotschlamm (**MR2S-NT**) und/oder karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) lassen sich also „maßgeschneiderte“ OHFR-Materialien zielgerichtet und hochspezifisch synthetisieren. Es ist auch möglich, durch Mischen von in Richtung **MR2S-NT** oder in Richtung MKRS-HT modifizierten Rotschlämmen solche Produkte für den Flammschutz herzustellen.

Die Wirkung kann noch durch die beschriebene Oberflächenmodifizierung und Kombination mit den beschriebenen Synergisten, insbesondere Nanoclays, intensiviert werden.

30 Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Verarbeitungstemperatur der flammfest auszurüstenden Materialsysteme bestimmt, welche Produkte der modifizierte Rotschlamm

enthalten soll. Im Bereich des Hochtemperaturflammschutzes sind Produkte für den Niedertemperaturflammschutz wie ATH, Goethit, Lepidocrocit und Akaganeit ungeeignet, da sich diese Produkte bereits bei der Verarbeitung zersetzen. Durch eine entsprechende Steuerung des Rehydratisierungsprozesses bzw. Rekarbonisierungsprozesses lassen sich

5 erfindungsgemäß spezifisch und gezielt rehydratisierte und/oder rekarbonisierte Rotschlämme herstellen, die die gewünschten Bedingungen erfüllen. Grundsätzlich stören umgekehrt beim Niedertemperaturflammschutz die Produkte des Hochtemperaturflammschutzes nicht, da die Zersetzungstemperatur dieser Materialien weit über der Polymerverarbeitungstemperatur liegt. Es ist im Gegenteil vorteilhaft, da die Zersetzung des Siderit-optimierten MKRS-HT das

10 Flammschutzpotential erheblich erhöht.

Oberflächenmodifizierung :

Oberflächenmodifizierungen haben wesentlichen Einfluss auf die Qualität der FR-Systeme und auf ihre Verarbeitbarkeit bei der Compoundierung. Darüber hinaus unterstützen

15 ausgewählte Oberflächenmodifizierungen den FR-Effekt und die Anbindung in der Interphase (Kompatibilisierungseffekt).

Folgende Rezepturen kommen beispielhaft für eine Oberflächenmodifizierung zum Einsatz:

20

1) Oberflächenmodifizierung A:

1 Gewichts% n-Aminopropyl-triethoxy-silan (AMEO) von Degussa / Evonik,
bezogen auf die Gesamtmasse der Nicht-Polymerkomponenten

25

2) Oberflächenmodifizierung B:

1 Gewichts% EDENOR C 12 / 98-100 (Henkel, Deutschland),
1,5 Gewichts% SFR 100 (General Electric Silicones, Schenectady, NY, USA),
30 bezogen auf die Gesamtmasse der Nicht-Polymerkomponenten

3) *Oberflächenmodifizierung C:*

- 2 Gewichts% Trilene 66 (Uniroyal) (flüssiges EP(D)M Polymer),
 1 Gewichts% Unichema 4900 (Stearic acid) Unichema,
 5 1 Gewichts% Levapren 600 (EVA-Copolymer),
 bezogen auf die Gesamtmasse der Nicht-Polymerkomponenten

4) *Oberflächenmodifizierung D:*

- 10 1 Gewichts% Lithsolvent PL (Fa.Keller& Bohacek, Düsseldorf, Deutschland),
 2 Gewichts% Epikote Resin 1163,
 1. Gewichts% Edenor C 14 (Henkel),
 bezogen auf die Gesamtmasse der Nicht-Polymerkomponenten

- 15 Für die Oberflächenmodifizierung wird ein Fluid- oder auch Turbinenmischer verwendet, der ein mehrstöckiges variables Werkzeug hat und dessen Außenmantel temperierbar ist.

- Die Reaktionsadditive werden entweder zu Beginn des Mischzyklus mit dem zu modifizierenden Material in den stehenden oder in den langsam anlaufenden Turbomischer in
 20 den Misch-/Reaktionsraum dosiert. Wenn die Modifizierungsadditive flüssig bis pastös sein sollten, so werden diese in die Trombe des Mixers dosiert.

- Nach Beendigung der Reaktion wird das heiße Material im nach geschalteten Kühlmischer schonend auf Raum- bzw. Absacktemperatur (typischerweise 35 °C bis 23 °C) herabgekühlt.
 25 Dieses Material wird pulvertechnologisch charakterisiert und danach in den unten beschriebenen Polymer-Compounds eingesetzt.

- Die beschriebenen erfindungsgemäßen OHFR-Materialien sind beliebig lange haltbar und haben in den beschriebenen Modifikationen keinen chemisch erkennbaren Verfallszeitraum,
 30 sachgerechte trockene Lagerung in möglichst verschlossenen Original-Verpackungen vorausgesetzt. Durch die Korngrößenverteilung besteht nicht wie bei den aus einzelnen

Komponenten vermengten FR-Kompositionen mit unterschiedlichen mittleren Korngrößenwerten (d50) die permanente Gefahr der partiellen oder totalen Entmischung durch z. B. Transportvorgänge oder beim Austrag aus dem Silo oder der Waage am Compoundieraggregat. Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen OHFR -Materialien

5 können bei den jeweiligen Compoundierungen wie sie sind, d.h. beispielsweise ohne Vortrocknung, eingesetzt werden. Speziell die oberflächenmodifizierten Varianten des erfindungsgemäßen OHFR-Materials nehmen keine Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auf und können somit unverändert/ohne Vortrocknung eingesetzt werden.

10 Verarbeitungsverfahren der erfindungsgemäßen Materialien zu den in den Beispielen genannten OHFR-Compounds:

Eingesetzte Versuchsmaterialien:

15 ***Polymere***

- EVA Copolymer „ESCORENE ULTRA UL 001 19“ von ExxonMobil
- PP Random Copolymer „VESTOLENE PP 8400“
- Polyamid 6 "ULTRAMID B3L" von BASF
- 20 - PVC DS 7060 von ICI UK

Flammhemmer

- Aluminiumhydroxid „, SUPERFINE SF4 ESD“ von Alcan Chemicals Ltd.
- 25 Burntisland, Scotland,UK (Nullprobe)
- Magnesiumhydroxid „Magnifin H 5“ von Veitscher Magnesit Produktionsgesellschaft, Breitenau, Austria (Nullprobe)
- Pentabromdiphenylether p.a. und Antimontrioxid p.a. (Nullprobe)
- MR2S-NT (Nullproben)
- 30 - MKRS-HT (erfindungsgemäße Probe)
- MR2S-NT/MKRS-HT (erfindungsgemäße Probe)

Additive/Synergisten

- Nanoclay: „Bentone 104" von Elementis Inc., USA oder „Nanofil SE 3000" von
5 Südchemie / Rockwood Clay Additives GmbH, Deutschland
- Zinkstannat "FLAMTARD S" von Joseph Storey, UK

Compoundieraggregate

10 Alle angeführten Polymercompounds wurden, wie in den jeweiligen Tabellen indiziert, auf den folgenden Compoundieraggregaten zu den entsprechenden Formmassen verarbeitet :

1) BUSS-Koaxial Kneter (MDK 46 E, 15 L/D mit GS 70 3,5 D) mit einem mittleren
Durchsatz von 15 bis 20 kg / h

15

2) Gleichlaufender Zweiwellen(-schnecken)-Extruder (DSE oder SSE) Werner & Pfleiderer
ZSK 25 mit einer mittleren Durchsatzleistung von 12 bis 25 kg/h oder Leistritz GL 50 mm mit
44 L/D mit einer mittleren Durchsatzleistung von 60 bis 250 kg/h.

20 *Dosierequipment*

Gravimetrische Waagen (*Loss-in-weightfeeder*) auf allen Aufgabestationen für Polymer,
Additive / Stabilisatoren und OHFR-Agenzien sowohl im Haupteinzug (ELS 1 beim Buss-Ko-
Kneter) als auch „downstream" wobei die Polymergranulat-Waage als Masterwaage fungiert.

25

Die OHFR-Agenzien werden im Split-Feed-Modus jeweils über die drei Dosierstationen
verteilt in den Polymerstrom zudosiert.

Die in Form von Granulat vorliegenden Compounds werden anschließend sowohl mittels
30 Spritzguß als auch mittels Extrusion zu den entsprechenden Prüfkörpern nach DIN / ISO und
ASTM verarbeitet und anschließend getestet. Die Prüfkörper für den Test des spezifischen

Durchgangswiderstand werden aus einem Walzfell-Rohling hergestellt durch Aufschmelzen des Granulats auf einer temperierten Labor-Doppelwalze in einer beheizten/kühlbaren Plattenpresse. Vor den jeweiligen Tests werden die fertigen Prüfkörper im Norm-Raumklima equilibriert.

5 **Prüfungen**

- Zugfestigkeit [MPa] DIN EN ISO 527 (hier genannt ZF)
- Zug-E-Modul [MPa] DIN EN ISO 527 (hier genannt E-Mod)
- Reißdehnung [m/m] DIN EN ISO 527 (hier genannt EL)
- 10 Reißfestigkeit [MPa] DIN ISO 527 (hier genannt RF)
- Schlagzähigkeit [kg/qm] DIN EN ISO 8256 (hier genannt a(n))
- Sauerstoffindex [%] DIN EN ISO 4589-2 (hier genannt LOI)
- Charpy-Schlagzähigkeit [kg/qm] DIN EN ISO 179 (hier genannt a(k))
- UL 94 Vertikal nach **DEC/DIN** 60695- 10/- 11/-20 und CSA C 22.,2
- 15 Cone-Calorimeter nach ISO 5660-1/ASTM E 1354
- Spezifischer Durchgangswiderstand DIN ISO 53482 [Ω x cm] (hier genannt SDW)

MFI (Melt-Flow-Index) bei X°C) und

Belastungsgewicht y (kg) in (g/10 Minuten)

- 20 Hier bei EVA /PE normalerweise 190°C bei 5 kg oder bei 10 kg für schwere fließende Polymere Bei PP normalerweise bei 230°C und 2,16 kg oder 5 kg Belastung für die schwerer fließenden Extrusionstypen

In Tabelle 4 werden beispielhaft die in Europa für Kabelcompounds/Kabelmäntel üblichen

- 25 Minimalforderungen aufgeführt.

Tabelle 4:

- Rating der Leiter-Temperatur 90°C
- Zugfestigkeit > 10 MPa
- 30 Reissdehnung > 1,5 m/m (= 150%)
- Wasseraufnahme max. 5 % (24h bei 100°C)

Generell lassen sich alle Varianten des erfindungsgemäßen OHFR-Materials auf allen Verarbeitungsmaschinen/Compoundieraggregaten, die in der (Kunststoff-)Industrie für die Herstellung (hoch)gefüllter Polymercompounds verwandt werden, herstellen, wie z. B.

- 5 (Banbury-)Innenmischer; Doppelwalz-Werke; Innenmischer; Farrel Continuous Mixer (FCM); Planetwellen-Extruder; SSE (Single Screw Extruder) mit Schnecken, die eine effektive Homogenisierung ermöglichen (Maddox-Mischkopf, Sperr-Ringe); Intensiv-Mischer.

- 10 Infolge der hohen Schüttdichte (UTBD) sowohl der Niedertemperatur- als auch der Hochtemperaturvariante des modifizierten RS und der extrem guten Rieselfähigkeit lassen sich die Materialien exzellent sowohl mit konventionellem volumetrischen als auch (vorzugsweise) mit gravimetrischen Dosierequipment (sog. "loss-in-weight feeder" bsp. von K-Tron-Soder oder Brabender) in die Compoundiermaschine zugeben.

15 Beispiele

Beispiele für EVA:

0) *Basisrezeptur als Nullprobe*

20

Rezeptur:

EVA 001 19 40%

ATH 60%

25 Ergebnisse:

ZF: 8,9

RF: 6,5

EL: 1,8

SDW: E 13

30 MFI (190 /10): 1,6

UL 94 V(3,2 mm): V-0

LOI: 28

Kommentar:

Diese Rezeptur entspricht dem akzeptierten Standard innerhalb der Kabelindustrie und ist die
5 Vergleichsbasis für die Beispiele im Polymersystem PE/EVA.

1)

Rezeptur:

10 EVA 40%
MKRS-HT 60%

Ergebnisse:

ZF: 9,8
15 EL: 1,6
SDW: E 14/ E 12
UL 94 V (3,2mm): (V-2)*
LOI: 26
MFI (190/10): 1,4

20

*: das Nachglühen ist zu lang, folglich ist die Einstufung nach UL 94 vertikal : n.e. (nicht erfüllt)

Kommentar:

25 In dieser Rezeptur kommt ausschließlich der modifizierte rekarbonisierte RS (MKRS-HT) zum Einsatz. Die mechanischen Werte entsprechen dem Standard. Das Nachglühen kann durch Zusatz entsprechender Synergisten - wie z.B. Zinkstannat, Borate, etc. - unterdrückt werden.

30 2)

Rezeptur:

EVA 40%

MKRS -HT 60%; oberflächenmodifiziert mit Beschichtung „D“

5 Ergebnisse:

ZF: 14,4

EL: 1,5

SDW: E 15 / E 14

UL 94 V (3,2 mm): V-1

10 LOI: 29

MFI (190/10): 2,3

Kommentar:

In dieser Rezeptur kommt ausschließlich modifizierter karbonisierter RS (MKRS-HT) zum Einsatz mit der Oberflächenmodifizierung nach Rezeptur „D“. Die mechanischen Werte sind im Vergleich zum Standard sehr gut, die elektrischen Werte sind ebenfalls sehr gut, die Verarbeitbarkeit ist signifikant verbessert (um den Faktor 2). Der Flammenschutz ist ebenfalls verbessert. Das Compound ist für sehr viele W&C Anwendungen verwendbar.

20 3)

Rezeptur:

EVA 35%

MR2S -NT 30%

25 MKRS-HT 30%

Nanoclay 5%

Die Mischung von MRRS und Nanoclay ist mit der Oberflächenmodifizierung „A“ versehen.

30 Ergebnisse:

ZF : 16,6

	EL:	3,41
	E-Mod. :	189
	SDW :	E 15 / E 15
	UL 94 V (3,2,mm):	V-0
5	LOI :	28

Kommentar:

In dieser Rezeptur kommt eine zielgerichtete Mischung aus modifiziertem rehydratisiertem RS (MR2S-NT) und modifiziertem karbonisierten RS (MKRS-HT), also ein modifizierter, karbonisierter und rehydratisierter Rotschlamm, mit der Oberflächenmodifizierung „A“ zum Einsatz. Die mechanischen und elektrischen Werte sind sehr gut. Es zeigt einen hervorragenden Wert für den Spezifischen Durchgangswiderstand. Die Flammfestigkeit entspricht dem eines vergleichbaren ATH-flammgeschützten Compounds.

15 4)

Rezeptur:

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

Alle Nicht-Polymerkomponenten werden mit der Oberflächenmodifikation „C“ versehen.

25

Ergebnisse:

	ZF:	15
	EL:	1,75
	SDW:	E 15/ E 14
30	UL 94V(1,6 mm):	V-0
	LOI:	49

Kommentar:

In dieser Rezeptur wird modifizierter karbonisierter RS (MKRS-HT) in zielgerichteter Kombination mit einem konventionellen OHFR-Füllstoff (hier: MDH) eingesetzt in

- 5 Kombination mit Synergisten (Nanoclay, Zinkstannat). Die mechanischen, elektrischen und FR-Eigenschaften sind im Vergleich zum aufgeführten Standard herausragend.

5)

10 Rezeptur:

EVA	55%
MKRS-HT nanoskalig	18,5%
MDH	18,5%
Nanoclay	5%
15 Flamtard S	3%

Die Nicht-Polymerkomponenten sind mit der Oberflächenmodifizierung "B" versehen.

Ergebnisse:

- 20 ZF: 19,6
 EL: 2,9
 SDW: E 15 / E 15
 UL 94 V (1,6 mm): V-0
 LOI: 41

25

Kommentar:

In dieser Rezeptur wird im Vergleich zur Rezeptur 4) eine verringerte Menge Flammschutzmittel (Kombination MKRS-HT nanoskalig mit MDH und Synergisten (Nanoclay und Flamtard S)) mit der Oberflächenmodifizierung nach Rezeptur „B“ eingesetzt.

- 30 Trotzdem werden Ergebnisse erreicht, die mit denen von Rezeptur 4) vergleichbar sind.

Beispiele für PVC:*0) Basisrezeptur als Nullprobe*

5 Rezeptur:

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

10

Ergebnisse:

Time to Ignite (sec)	34
PHRR (KW/m ²)	118
THR (MJ/m ²)	50,8
15 Specific Extinct. Area (m ² /kg)	116,5
Fire Performance Index (m ² s/KW)	0,3
Smoke Parameter (MW/kg)	18,7

Kommentar:

20 Diese Rezeptur ist der Vergleichsstandard für PVC-Formulierungen.

V

Rezeptur:

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

30 Ergebnisse:

Time to Ignite (sec)

69

	PHRR	(KW/m ²)	106
	THR	(MJ/m ²)	23,1
	Specific Extinct. Area	(m ² /kg)	122,0
	Fire Performance Index	(m ² s/KW)	0,7
5	Smoke Parameter	(MW/kg)	14

Kommentar:

In dieser Rezeptur kommt modifizierter karbonisierter RS (MKRS-HT) zum Einsatz. Die Flammenschutzwerte sind gegenüber dem ATH-basierenden Standard verbessert.

10

Beispiele für PP:

0) Basisrezeptur als Nullprobe

15 Rezeptur:

PP 8400	35%
MDH	65%

Ergebnisse :

20	ZF :	24,3
	RF:	10,8
	EL:	0,021
	E-Mod.:	3400
	a(n):	5,8
25	UL 94V (3,2 mm):	V-0
	MFI (230 /5) :	4,6

Kommentar:

Diese Rezeptur ist der in der Kunststoffindustrie akzeptierte Vergleichsstandard auf Basis

30 MDH.

1))

Rezeptur:

	PP 8400	35%
5	MKRS-HT	65%

Ergebnisse:

	ZF :	17,5
	EL:	0,23
10	UL 94 V (3,2 mm):	V-2
	MFI (230/5):	1,5

Kommentar:

15 In dieser Formulierung kommt ausschließlich modifizierter karbonisierter Rotschlamm (MKRS-HT) zum Einsatz. Die Reißdehnung ist gegenüber der Nullprobe verbessert, der Flammenschutz erreicht die dort angegebenen Werte niveaumäßig noch nicht.

2))

20 Rezeptur:

	PP 8400	35%
	MKRS-HT	60%
	Nano	5%

25 Die Nicht-Polymerkomponenten sind mit der Oberflächenmodifizierung „D“ versehen.

Ergebnisse:

	ZF:	19,1
	EL:	0,56
30	a(n):	o.Br(67)
	UL 94 V (3,2 mm):	V-0

MFI (230/5): 6.1

Kommentar:

- In dieser Rezeptur kommt neben modifiziertem karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) noch Nanoclay als Synergist sowie eine Oberflächenbeschichtung gemäß Rezeptur „D“ zum Einsatz. Die mechanischen und die Flammfestigkeitswerte entsprechen dem Standard. Die Verarbeitbarkeit ist stark verbessert.

Beispiele für Polypropylen mit Bromorganischem Flammenschutz

10

0) Basisrezeptur als Nullprobe

Rezeptur:

	PP 8400	63%
15	Pentabromdiphenylether	12%
	Antimontrioxid	5%
	Mica	20%

Ergebnisse:

20	ZF:	23,6
	EL:	0,023
	a(n)	15,5
	UL 94 V(1,6 mm):	V-2
	MFI (230/5):	7

25

Kommentar:

Dies stellt eine polyolefinische FR-Formulierung dar, welche als Vergleichsprobe zu der nachfolgenden Rezeptur dient.

30 /)

Rezeptur:

	PP 8400	63%
	Pentabromdiphenylether	6%
	Antimontrioxid	2%
5	MKRS-HT	29

Ergebnisse:

	ZF:	25,8
	EL:	0,17
10	a(n)	ohne Bruch (o. Br.)
	UL 94 V (1,6 mm):	V-0
	MFI (230/5):	6

Interpretation:

- 15 Bei einer Halbierung der Beladung an halogenorganischem/ Antimontrioxid- Flammschutz — System (in Prozent) ergibt der Einsatz des erfindungsgemäßen MKRS-HT an Stelle von Mica (Glimmer) ein Compound, das im Brandtest nach UL 94 Vertikal ein V-0 erreicht. Dazu sind die mechanischen Werte erheblich besser als die der Nullprobe.

- 20 Beispiele für Polyamid:

0) Basisrezeptur als Nullprobe

Rezeptur:

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

Ergebnisse:

30	E-Mod.:	5000
	ZF(RF):	58 (58)

EL: 0,023
a(n) : 2 1
UL 94(3,2 mm): V-0

5 Kommentar:

Das PA B3L ist ein schlagzäh-modifiziertes Modell für ein weit verbreitetes „Engineering Plastic“-PA, welches u.a. in FR-Anwendungen wie FI-Schutzschaltungen verwendet wird.

Diese Rezeptur gilt in der entsprechenden Kunststoffindustrie als flammgeschützter Polyamid-Vergleichsstandard.

10

1)

Rezeptur:

PA B3L 45%

15 MKRS-HT 55%

Ergebnisse:

ZF: 55

RF: 55

20 EL: 0,018

E-Mod: 4520

a(n): 19

UL 94 V (3,2 mm): V-2

25 Kommentar:

In dieser Rezeptur kommt modifizierter karbonisierter RS (MKRS-HT) zum Einsatz. Die mechanischen Werte entsprechen, der Flammwidrigkeitswert ist schlechter als der Standard.

2)

30

Rezeptur:

PA B3L 45%
MKRS-HT 55% , versehen mit der Oberflächenmodifizierung A

Ergebnisse:

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

10

Kommentar:

In dieser Rezeptur kommt neben modifiziertem karbonisierten RS (MKRS-HT) eine Oberflächenmodifizierung nach der Rezeptur „A“ zum Einsatz. Die Oberflächenmodifizierung A verbessert speziell die Flammfestigkeit des Compounds ganz erheblich, obwohl diese noch
15 nicht das Niveau des Standards erreicht, aber schon erheblich besser ist als die in Rezeptur 1). Daneben verbessern sich auch die mechanischen Eigenschaften beträchtlich, was für technisch anspruchsvolle Anwendungen hilfreich ist.

3)

20

Rezeptur:

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

25

Die Nicht-Polymerkomponenten sind mit der Oberflächenmodifizierung D versehen

Ergebnisse:

ZF: 63
30 RF: 63
EL: 0,29

E-Mod: 5500

a(n): 34

UL 94 V (3,2 mm): V-0 ;(1,6 mm): V-1

5 **Kommentar:**

In dieser Rezeptur kommt neben modifiziertem karbonisierten Rotschlamm (MKRS-HT) der Synergist Nanoclay und die Oberflächenmodifizierung gemäß Rezeptur "D" zum Einsatz.

Diese Compoundformulierung liefert eine hervorragende Flammfestigkeit, was eine Reduzierung der Wandstärke der elektrischen Bauteile erlaubt. Dabei erreichen die

10 mechanischen Werte den Industrie-Standard.

Diskussion

Aus Rotschlamm, der bei der Gewinnung von ATH aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren als
15 Abfallprodukt entsteht, können durch Rehydratisierung und erfindungsgemäß durch
Rekarbonisierung hervorragende anorganische, halogenfreie Flammenschutzmittel gewonnen
werden. Rotschlamm zeigt auch ohne chemische Behandlung eine gewisse flammhemmende
Wirkung, die auf Restgehalte von Gibbsit/Boehmit bzw. Goethit und andere synergistische
Effekte im Rotschlamm zurückzuführen ist, aber insgesamt schwach und stark schwankend,
20 also undefiniert sind. Erst durch Rehydratisierung und vor allem durch Rekarbonisierung von
RS entstehen Flammhemmer mit definierten Eigenschaften.

Durch Rehydratisierung wird der Gehalt an Hydroxiden/Oxidhydraten des Aluminiums und
Eisens erhöht. Diese Produkte entfalten ihre flammhemmende Wirkung zwischen ca. 220°C
25 und 350°C. Durch Rekarbonisierung entsteht aus Rotschlamm vor allem Fe(II)carbonat, das
seine flammhemmende Wirkung zwischen ca. 350°C und 500°C durch Zersetzung in
Eisenoxid und CO₂ entwickelt.

Somit können Flammhemmer hergestellt werden, die entweder im Temperaturbereich
30 zwischen 350°C bis 500°C wirken, also Hochtemperaturflammhemmer darstellen oder im
Temperaturbereich zwischen 220°C und 350°C wirken, also Niedrigtemperaturbereich-

flammschutzmittel darstellen oder durch besondere Reaktionsführung oder durch Mischung sowohl den Niedrigtemperatur- wie auch Hochtemperaturbereich abdecken und damit zwischen 220°C und 500°C aktiv sind.

- 5 Zusammen mit den sonst noch im Rotschlamm vorhandenen Substanzen wie Silikate, Aluminiumsilikate, TiO_2 , etc. die ebenfalls spezifisch oder synergistisch wirken, stehen damit neue, preisgünstige OHFR-Produkte zur Verfügung, die maßgeschneidert für jedes Polymer hergestellt werden können. Die bisher im Markt angebotenen Produkte sind ATH und MDH, die zwischen 180°C bis ca. 350°C wirken. ATH deckt den Bereich von 180°C bis ca. 220°C
- 10 ab, MDH als sog. "Hochtemperaturflammschutzmittel" den Bereich bis 350°C. Die aus Rotschlamm durch Rehydratisierung bzw. erfindungsgemäß durch Rekarbonisierung gewonnenen Produkte decken mit einem einzigen Produkt Temperaturintervalle zwischen 220°C und 350°C, 350°C und 500°C bzw. 220°C und 500°C ab.
- 15 Die aus Rotschlamm hergestellten Produkte können sowohl physikalischen als auch chemischen Veränderungen unterworfen werden. Unter physikalischen Veränderungen wird insbesondere die Einstellung der mittleren Korngröße und die Restfeuchte verstanden. Zu den chemischen Veränderungen gehören die Einstellung des Anteils an „ Na_2O -löslich“ (wasserlöslichen Natriumverbindungen) sowie Oberflächenbeschichtungen mit Substanzen
- 20 wie z. B. Organosilane, Organotitanate, Organozirkonaluminate, Carbonsäuren, Hydroxy-Carbonsäurederivate, Weichmacher, Oligomere, Polymer-Precursors, Polymere, Ionomere, Borsäure und deren Metallsalzderivate, Zinkstannate, Zinkhydroxystannate oder Kombinationen hiervon. Weiterhin können diese Produkte mit Synergisten wie z. B. Organoclays (Nanoclays), Zinnverbindungen, Borsäure, Fluorpolymere (kleiner 5 %) etc.
- 25 kombiniert sein.

In den Beispielen sind Tests mit folgenden Polymeren durchgeführt worden: EVA, PP, Polyamid 6 und PVC. Getestet wurde gegenüber ATH, MDH und Pentabromphenylether/Antimontrioxid als Nullproben. Als erfindungsgemäße Produkte

30 kamen MKRS-HT oder MR2S-NT/MKRS-HT zum Einsatz.

Folgende Ergebnisse konnten erzielt werden:

EVA

- Die in den Beispielen genannten Formulierungen ergaben Compounds, die sehr gute
5 mechanische Werte, hervorragende Werte für den spezifischen Durchgangswiderstand und im
Flammschutz vergleichbare Werte zu mit ATH ausgerüsteten Compounds ergaben. Die
Compounds können in allen W & C Anwendungen eingesetzt werden.

PVC

- 10 Die in Beispiel 1) aufgeführte Rezeptur ist in ihren Flammschutzwerten gegenüber dem ATH-
basierenden Standard verbessert.

PP

- 15 Die in Beispiel 2) aufgeführte Rezeptur entspricht in den mechanischen Werten und den
Flammschutzwerten dem Standard.

- Bei mit bromorganischem Flammschutz ausgerüstetem PP wurde in Rezeptur 1) gegenüber
der Nullprobe die Menge an Pentabromdiphenylether/Antimonoxid halbiert und Mica
(Glimmer) weggelassen. Dafür wurde MKRS-HT eingebaut. Diese Rezeptur zeigte bessere
20 mechanische Eigenschaften und erreicht den Brandschutz UL 94 vertikal (VO).

PA

- 25 Die in Beispiel 3) aufgeführte Formulierung erreicht in den mechanischen Werten den
Standard. Die Flammfestigkeit ist hervorragend.

- Insgesamt ist somit festzustellen, dass modifizierter, karbonisierter Rotschlamm (MKRS-HT)
oder modifizierter, rehydratisierter Rotschlamm (MR2S-NT) oder Mischungen aus beiden z.
B. durch spezielle Prozeßführung oder durch Mischen von MR2S-NT und MKRS-HT OHFR-
Systeme ergibt, die in einem Produkt der bisher durch ATH und MDH abgedeckten
30 Technologie entspricht. Erfindungsgemäß kommt nunmehr mit MKRS-HT ein zusätzliches
Produkt in den Markt, das für den Hochtemperaturbereich (350°C - 500°C) bestens geeignet

ist. Zusätzlich scheint die Rotschlamm -Matrix in die die durch Modifizierung hergestellten Produkte MR2S-NT und/oder MKRS-HT eingebettet sind, die Reaktionsintervalle, in denen Hydroxide/Oxidhydrate des Aluminiums und Eisens wirken, in höhere Temperaturbereiche zu verschieben.

5

Die Oberflächenmodifizierung der Siderit-optimierten MKRS-HT-Variante ergibt exzellentes Verhalten in der Wasserlagerung, d.h. es ist praktisch kein Abfall im Spezifischen Durchgangswiderstand zu beobachten. Dies ist für ein mineralisches Flammschutzmittel ein außergewöhnliches Ergebnis.

10

Generell ist festzustellen, dass mit modifiziertem, karbonisierten und/oder rehydratisiertem Rotschlamm, d.h. mit MKRS-HT oder MR2S-NT oder MKRS-HT/MR2S-NT für jeder Polymer maßgeschneiderte OHFR-Systeme gefunden werden können, die gegenüber bisher eingesetzten Produkten deutlich wirtschaftlicher sind, dabei aber vergleichbare Ergebnisse

15

hinsichtlich mechanischer Werte und vor allem im Flammschutz erreichen. Diese OHFR-Systeme können auch mit denen im Markt befindlichen Produkten zur Erzielung oder Verdeutlichung spezieller Effekte gemischt werden, z. B. mit ATH, MDH, Brucit oder Huntit etc.

20

Erfindungsgemäß ist weiterhin festzustellen, dass Rotschlamm, modifizierter, rehydratisierter und karbonisierter Rotschlamm und Mischungen daraus in bestimmten Anwendungen Schwerspat ersetzen kann. Derartig ausgerüstete Produkte zeigen dann neben der "Schwerspat vergleichbaren Wirkung" zusätzlich eine flammhemmende Wirkung. Es liegt also eine Zweifachwirkung vor. Beispiele für solche Anwendungen sind z. B. Stoßstangen.

25

Erfindungsgemäß ist weiterhin festzustellen, dass Rotschlamm, modifizierter, rehydratisierter und karbonisierter Rotschlamm und Mischungen daraus eine schalldämmende Wirkung haben. Produkte, die damit ausgerüstet sind, zeigen also neben der flammhemmenden auch eine schalldämmende Wirkung. Auch hier liegt also eine **Zweifachwirkung vor**. Beispiele für solche

30

Anwendungen sind insbesondere Kunststoffsysteme, die im Baubereich Anwendung finden.

Rotschlamm, modifizierter, rehydratisierter und karbonisierter Rotschlamm und Mischungen daraus können auch zum Zwecke der Schalldämmung mineralischen Stoffsystemen zugemischt werden. Beispiele sind hier Gipskartonplatten, Estriche, Beton, etc. Wichtige Anwendungen liegen insbesondere im Baubereich.

5

Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass erfindungsgemäß modifizierter Rotschlamm gegenüber Baryt (Schwerspat) bei der Abschirmung von Radioaktivität und als Beschwerungsmittel für Bohrspülungen viele im nachfolgend aufgeführten Vorteile besitzt.

10 Eine weitere, zusätzliche hochinteressante Anwendung ergibt sich aus dem Wunsch ein ökologisch korrektes Substitut für Torf in sog. Anzucht- oder Blumenerde zu erlangen, welches gegen Winderosion (hohe Dichte!) und Austrocknung weitgehend resistent ist und auch nicht durch ubiquitäre Sporen schnell verschimmelt, was bei herkömmlichen Materialien ein permanentes Ärgernis darstellt und den Zuwachs an Bio-Masse beeinträchtigt.

15

Nachfolgend wird die Verwendung von modifiziertem Rotschlamm als Abschirmung gegen radioaktive Strahlung beschrieben. Auf Grund seiner hohen Dichte, die, wie bei der Anwendung als Beschwerungsmittel in Bohrschlamm-Anwendungen ausführlich beschrieben, noch gesteigert werden kann, kann der erfindungsgemäß modifizierte Rotschlamm in anderen,

20 zur Zeit mit Baryt laufenden, Anwendungen verwendet werden. In der Literatur ist beschrieben, dass Eisenverbindungen insbesondere im Bereich der hochenergetischen ionisierenden Strahlung als Abschirmmedium sehr effektiv sind. Auch in (vorwiegend kommerziellen Siedewasser-) Reaktoren wird ein sogenannter „Eisenpanzer“ als primäre Abschirmung, umgeben von einem zweiten Mantel aus Barytbeton und einem optionalen
25 dritten „Schild“, aus Strahlenschutzgründen eingesetzt. Schon seit längerem wird sowohl in Europa als auch in der Neuen Welt mit Hochdruck an einem Konzept für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle aus im weitesten Sinne der Nuklear-Industrie (sowohl militärischer, energietechnischer als auch medizinischer Provenienz) geforscht. Dabei gibt es, vereinfachend gesagt, zwei Grundkonzepte:

30 a) Einlagerung in einem Salzstock;

b) Einlagerung im Granitgebirge.

Bei a) ging man von der eindeutig falschen Annahme aus, dass ein Salzstock sich a la Longe in der Erdgeschichte aufgelöst hätte, wenn es dort Wassereinbrüche z.B. durch den darüber liegenden „Gips-Dom“ gäbe. Bedauerlicherweise ist dem nicht so.

5

Bei der Variante b) ist diese Gefahr ebenfalls vorhanden. Man muss sich in Folge dessen technisch praktikable und realisierbare Vorkehrungen überlegen, wie man, trotz eventuell möglicher Wassereinbrüche, verursacht durch tektonische Ereignisse, die Freisetzung radioaktiver Isotope, welche in das Grundwasser, falls wasserlöslich, migrieren könnten sowie die Emanation radioaktiver Gase (Radon, Krypton, . . .), die durch poröse Gesteinsformationen an die Oberfläche zu diffundieren in der Lage wären, mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen kann.

10

Hierfür ist der erfindungsgemäße modifizierte Rotschlamm überraschenderweise höchst geeignet. Zur radiologischen Abschirmwirkung kommen folgende Eigenschaften:

15

- In Kombination mit sogenannten Nanoclays (Montmorillonite beispielsweise) bauen die Komposit-Systeme, die entweder als Pulvergemische oder als aus Pulver gepressten Formkörpern eingesetzt oder in wasser-absorbierenden sogenannten „Super-Adsorbant“- Polymersystemen (i.e. Polyacrylat-Derivate) compoundiert werden, bei Wasseraufnahme einen sehr hohen hydraulischen Druck im Gesamt-Lagersystem auf, der dem permanenten Wasserzutritt entgegenwirkt und das Gesamtsystem stabilisiert;

20

- Zusätzlich bewirkt die sehr hohe BET-Oberfläche eine Absorption freigesetzter Stoffe und insbesondere radioaktive Gase innerhalb des Endlagersystems und verhindert in Folge dessen die Freisetzung der Gefahrstoffe in die Biosphäre, sei es als lösliche Isotope im (Grund-) Wasser oder auch als radioaktive Gase in die Atmosphäre.

25

Folglich sind die erfindungsgemäßen Verbindungen in mehreren Zubereitungssystemen dafür prädestiniert, in Endlagern für hoch radioaktive sowie mittel- bis niedrig- radioaktive Abfälle als Verfüllmaterial verwendet zu werden.

Zu den vorgenannten Vorteilen derer Verwendung addiert sich der zusätzliche Vorteil, dass die erfindungsgemäßen Verbindung und deren Zubereitungen als Verfüll Material jederzeit „rückholbar“ sind und einer späteren Verwendung des Endlagers als Wertstoff -„Mine“ in keiner Weise im Wege stehen.

5 Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Zubereitungs-Systeme voll recyclebar und können im Ernstfall jederzeit ohne großen Aufwand von den Endlager-Kokillen , in denen der verglaste hochradioaktive Abfall inkorporiert ist, getrennt werden.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von modifiziertem Rotschlamm zur Abschwächung bzw. Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung.

Mit Strahlung wird die freie Ausbreitung von Energie im Raum verstanden. Dabei unterscheidet man zwischen Teilchen- und elektromagnetische Strahlung. Erstere besteht aus
15 geladenen oder ungeladenen Teilchen, die eine Masse besitzen und sich langsamer als Licht ausbreiten. Letztere auch Photonenstrahlung genannt besteht aus einem sich periodisch verändernden elektrischen und magnetischen Feld. Zu ihr zählen neben dem sichtbaren Licht, ultraviolette Strahlen und die Wärmestrahlung auch die Röntgen-, die Höhen und die
Gammastrahlung. Elektromagnetische Strahlung wird durch Wellenlänge, Frequenz und
20 Amplitude gekennzeichnet und ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit beträgt im Vakuum ca. die Lichtgeschwindigkeit.

Tritt Photonenstrahlung auf Materie wird sie durch Absorption oder Streuung geschwächt. Die
einer exponentielle Gesetzmäßigkeit folgende Schwächung der Strahlung ermöglicht eine
25 theoretisch unendliche Reichweite der Strahlung. Dabei erfolgt die Schwächung durch Bildung von energiereichen Elektronen, die anschließend in Wechselwirkung mit anderen Atomen treten können (Photo-, Compton-Effekt, Paarbildung, klassische Streuung).

Das Maß der Schwächung ist generell von der Körperdichte, der Ordnungszahl der im Körper
30 enthaltenen Atome und der Körperschichtdicke abhängig.

Teilchen- oder elektromagnetische Strahlung, die in der Lage ist, Elektronen aus Atomen oder Molekülen zu entfernen, sodass positiv geladene Ionen oder Molekülreste zurückbleiben, nennt man ionisierende Strahlung.

- 5 Die biologische Wirkung von ionisierender Strahlung auf Gewebe beruht auf Veränderungen von Makromolekülen, insbesondere von DNA, in den Zellen. Es können dabei direkte Strahlenschäden (stochastische und deterministische Strahlenschäden sowie teratogene Strahlenfolgen) oder indirekte Strahlenschäden (Bildung von schädigenden Radikalen) auftreten. Besonders Gewebe mit hohem Zellumsatz und hoher Proliferationsrate sind für
- 10 Strahlenschäden anfallig.

Strahlenschutz wird in den meisten Ländern deshalb gesetzlich geregelt und regelt den Umgang mit ionisierender Strahlung zum Schutz der Bevölkerung und der beruflich exponierten Personen oder exponierten Patienten.

15

In diesem Zusammenhang wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass die erfindungsgemäße Verbindung eine abschwächende und/oder abschirmende Wirkung auf elektromagnetischer Strahlung, insbesondere auf Röntgen- und/oder Gamma-Strahlung, aufweist.

- 20 In bestimmten vorteilhaften Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung handelt es sich bei der elektromagnetischen Strahlung insbesondere um Röntgenstrahlung und/oder, Gamma-Strahlung.

- In anderen vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung wird der erfindungsgemäße
- 25 modifizierte Rotschlamm beispielsweise in bildgebenden medizinischen Geräten verwendet.

- Figur 10 zeigt eine grafische Darstellung der Energieabhängigkeit der Schwächung 10/1 bezüglich Gamma-Strahlung für verschiedene Materialien für eine Schichtdicke von $d = 10$ cm. Material 1 - Materialmix nach Tabelle 4; Material 2 - Eisen(II)carbonat. Zum Vergleich
- 30 ist SiO_2 in die Darstellung aufgenommen worden.

Mineral	ρ	Material 1	Material 2	Vergleichs- material
	g/cm^3	m%	m%	m%
SiO_2	2,30	7,5	0	100
Al_2O_3	3,94	16	0	0
Fe_2O_3	5,24	48	0	0
TiO_2	4,24	11	0	0
CaO	3,37	3,7	0	0
Na_2O	2,27	4,0	0	0
Cr_2O_3	-	0,37	0	0
P_2O_5	-	0,41	0	0
V_2O_5	-	0,24	0	0
ZrO_2	-	0,32	0	0
Mn_2O_3		0,06	0	0
MgO	-	0,06	0	0
ZnO	-	0,01	0	0
Polymer	1,0	10	10	0
Fe(II)CO_3	3,8	0	90	0
ρ	-	4,1	3,8	2,3

Tabelle 4

Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung (in Masse-% [m%]) der zu untersuchenden Materialien 1 und 2 und des Vergleichsmaterials SiO₂. In der letzten Zeile ist eine berechnete Dichte der Materialmischung angegeben.

- 5 In der Figur 10 ist die x-Achse ist der gewählte Energiebereich zwischen 100 keV und 3 MeV. Auf der y-Achse ist das Verhältnis IO/I dargestellt, welches den Faktor ausdrückt, um den die Intensität der auf eine Absorber der Dicke $d = 10$ cm treffenden Gamma-Strahlung geschwächt wird. Im niederenergetischen Bereich um 200 keV ist die Schwächung sehr groß und beträgt für SiO₂, Material 1 und 2 ca. 50, 50.000 und 500. Die Schwächung nimmt mit
- 10 zunehmender Energie der Gamma-Strahlung ab. Generell kann festgestellt werden, dass die Abschirm Wirkung des Materials 1 deutlich besser als dasjenige der beiden anderen Materialien ist.

- Nachfolgend wird die Verwendung von modifiziertem Rotschlamm als Beschwerungsmittel
- 15 für Bohrschlamm beschrieben.

- Momentan wird hauptsächlich Baryt (Bariumsulfat) als Beschwerungsmittel in Bohrschlämmen wegen seiner Dichte von $> 4,2$ g/cm³ eingesetzt. Hierbei werden die im Baryt vorhandenen Begleitstoffe, oft Strontium und Quecksilberverbindungen, kritisch
- 20 gesehen. Dazu kommt die Tatsache, dass später im Bohrverlauf Kalziumkarbonat trotz seiner relativ zum Baryt geringen Dichte als Beschwerungsmittel eingesetzt werden muss, um dessen Auflösung mit Säure zur Freimachung der Bohrlochwandung zu ermöglichen. Hierbei kommen die Vorteile des erfindungsgemäßen Materials zum Tragen. Durch die Reaktionsführung hin zu einem maximalen Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung an
- 25 Eisen (II)Carbonat ist die Freimachung des Bohrloches durch Freisetzung des CO₂ mit Säure später im Bohrprozess ein besonderer Vorteil. Hierbei bleibt der Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindung, nämlich die hohe Dichte von $> 4,5$ g/cm³, erhalten. Hierdurch erübrigt sich der Einsatz von Kalziumcarbonat als sekundäres Beschwerungsmittel. Durch die herstellungsbedingte Kontrolle über die erfindungsgemäße Verbindung, kann die
- 30 Umweltverträglichkeit gesichert werden. Da die erfindungsgemäße Verbindung magnetisch ist, ergeben sich ganz neue Möglichkeiten zur Separierung des Beschwerungsmittels vom

„drilling fluid“ Durch den Sinterprozess der erfindungsgemäßen Verbindung bei relativ niedrigeren Temperaturen steigt die Dichte von etwa 3,7 g/cm³ auf bis zu > 4,5 g/cm³.

Das spezifische Gewicht des erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes wird dadurch erhöht, indem er in einem langsam drehenden, direkt oder indirekt beheizten Drehrohr-Ofen in nicht-oxidierender Atmosphäre während einer Durchlaufzeit zwischen 1 und 2 Stunden auf eine Temperatur von mindestens 150°C und maximal auf eine Temperatur von 350°C erhitzt wird. Dabei wird z.B. der enthaltene Goethit (spez. Gewicht 4 - 4,1 g/cm³) zum Teil oder komplett in Hämatit (spez. Gewicht 4,9 - 5,1 g/cm³) umgewandelt. Der gesteigerte Wert des spezifischen Gewichts des erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes erlaubt die direkte Substitution von Schwerspat (Baryt) in Bohrspül-Flüssigkeitssystemen, wobei die Kornverteilung und die spezifische Oberfläche (nach BET) der erfindungsgemäßen Verbindungen nahezu unverändert erhalten bleiben. Mittels Micrometrics Gas-Pyknometer wird das spezifische Gewicht des erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes 3,9 g/cm³ und das der in ihrem spezifischen Gewicht mittels des beschriebenen Prozesses erhöhten erfindungsgemäßen Verbindung 4,65 g/cm³ ermittelt. Ein typischer handelsüblicher Schwerspat (z.B. Fa. GWE Pumpenböse GmbH, Deutschland) als Beschwerungsmittel für Bohrspülungen hat, laut Datenblatt, das spezifische Gewicht von ca. 4,25 g/cm³.

Mittels Marsh Trichter wird die Tragfähigkeit der Bohrspülung als TAZ bestimmt. In einem vergleichenden Test in einer Standard Bohrspülung (1 m³ Wasser + 30 kg Bentonit + Polymer + jeweiliges Beschwerungsmittel ; eingestellt auf die Dichte von 1,5kg/L) zur Messung der AZ (Auslaufzeit) und der RAZ (Restauslaufzeit) ergab der Schwerspat eine AZ von 41 sec , eine RAZ von 32 sec, die in ihrem spezifischen Gewicht erhöhte erfindungsgemäße Verbindung eine AZ von 39 sec und eine RAZ von 29 sec.

Nachfolgend wird die Verwendung von modifiziertem Rotschlamm als ERDE- analog SUBSTRAT beschrieben.

Die heute oft verwandte Methode zum Anziehen von Pflanzen ist die Verwendung von Materialien, die mehr oder weniger Torf enthalten. Dies ist aus Gründen des Schutzes dieses

Feuchtgebiet-Habitats sehr kritisch, da immer noch in Europa die stark gefährdeten Moore zur Torfgewinnung trockengelegt werden und mittlerweile sogar in Russland entsprechende Pläne umgesetzt zu werden drohen. Aus diesen Gründen ist die Verwendung von Torf-Substraten nicht nachhaltig und die zur Verfügung stehende Torfmenge wird zwangsläufig von Jahr zu Jahr geringer. Der Rohstoff Rotschlamm für die erfindungsgemäße Verbindung steht, weltweit gesehen, in Milliarden von Tonnen sozusagen als Abfall zur Verwendung bereit. Der überraschend festgestellte Düngeeffekt des erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes stellt einen weiteren Vorteil für die beschriebene Anwendung dar.

10 Versuchsbeschreibung:

a) **Bodensubstrate**

Boden der Jülicher Börde mit 95 Bodenpunkten (Zuckerrüben-Qualität)

Erfindungsgemäß modifizierter Rotschlamm

15 RS ex AOS-Stade, einmal gewaschen

Floratorf Anzuchterde (mit 25% Torf-Anteil)

b) **Pflanzgefäße**

AquaGreen 100 cm von EMSA, mit Wasserreservoir

c) **Gießwasser**

20 Vollentsalztes Wasser (Millipore-Qualität)

d) **Versuchspflanzen**

Pflücksalat (Lactuca sativa var. Crispa)

Päonien- Mohn (Papaver somniferum ssp)

Quitte (Cydonia oblonga)

25

Versuchsdurchführung des Pflanzversuchs von Anfang 2011 bis Oktober 2013:

Die Pflanzversuche starten mit dem Einfüllen der Substrate in die Pflanzgefäße, wobei bis zur Höhe von 20 cm aufgefüllt wird. Es wird VE-Wasser in das untenliegende Wasserreservoir gefüllt, bis die Anzeige auf „voll“ steht. Das Wasser wird regelmäßig kontrolliert und

30 aufgefüllt. Dabei wird die nachgefüllte Wassermenge so bemessen, dass der volle Wasserstand wieder hergestellt ist. Je zwei Pflanzkästen werden mit derselben Pflanzenart bestückt und alle

3 Monate werden je eine Pflanze entnommen, visuell kontrolliert, die Wuchshöhe vermessen. Die Ausbildung des Feinwurzelgeflechts wird vergleichend begutachtet. Der Pflücksalat wird .wie auf der Sämerei-Tüte angegeben, in die Erde dosiert und zwar mit jeweils 15 cm seitlichem Abstand um das Ineinanderwachsen des Wurzelgeflechtes zwecks leichter

5 Begutachtung desselben zu vermeiden. Anschließend wird jeweils mit 200 mL VE-Wasser angegossen. Beim Päonien-Mohn wird jeweils ein Mohnkorn einen cm tief eingedrückt und dann mit 200 mL VE-Wasser angegossen. Die stratifizierten Quittensamen werden ebenfalls mit 15 cm Abstand einen cm tief in das jeweilige Substrat gegeben. Bei den Quittenpflanzen, die mehrjährig sind, wird ausschließlich die Wuchshöhe gemessen. Der Päonien-Mohn ist

10 anderthalb-jährig und man erzielt beste Ergebnisse, wenn die Aussaat im Spätsommer des vorausgehenden Jahres erfolgt und die angelaufene Pflanze im Freien überwintert. Der Pflücksalat hat eine sechs- bis siebenmonatige Wachstumsperiode. Die Pflanzgefäße wurden im Freien im Halbschattenbereich mit der Orientierung Ost zu Südost aufgestellt und während des Versuches nicht bewegt. Aus den beigefügten Tabellen sind die gemessenen Werte für die

15 jeweiligen Substrate und die drei Pflanzentypen ersichtlich.

Ergebnis:

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erweisen sich als die geeignetsten Substrate für die drei getesteten Pflanzentypen.

20

1. Versuch

Pflücksalat (Lactua sativa var. Crispa)

	Zuckerrübenboden	AOS-RS einmalgewaschen	FLORATORF- Anzuchterde	Modifizierter Rotschlamm
Mai 2013	~ 2 cm	~ 2 cm	~ 2 cm	~ 2 cm
Juni 2013	~ 6 cm	~ 4 cm	~4 cm	~7 cm
July 2013	~ 29 cm	~ 25 cm	-27 cm	~ 30 cm
August 2013	~ 48 cm *	~ 35 cm *	~ 35 cm *	~ 60 cm *
September 2013	~ 55 cm	~ 45 cm	~ 40 cm	~ 75 cm
Oktober 2013	Ernte	Ernte	Ernte	Ernte

Die Samen wurden schon Anfangs April gesetzt, trieben aber vermutlich auf Grund der kalten Witterung erst im Mai.

*: treiben sehr viele Seitenblätter am Strunk.

5 2. Versuch

Quitte (*Cydonia oblonga*)

Anfang 2011	Zuckerrüben-Boden	AOS-RS, gewaschen	FLORATORF- Anzucherde	Modifizierter Rotschlamm
Juni 2012	~ 10 cm	~ 8 cm	~ 7 cm	~ 12 cm
Oktober 2012	~ 15 cm	~ 14 cm	~ 12 cm	~ 20 cm
April 2013	~ 50 cm	~ 30 cm	~ 28 cm	~ 68 cm
Mai 2013	~ 52 cm	~35 cm	~ 29 cm	~ 75 cm
Juni 2013	~ 60 cm	~ 42 cm	~ 35 cm	~ 80 cm
July 2013	~ 66 cm	~ 45 cm	~ 37 cm	~ 85 cm
August 2013	~ 70 cm	~ 50 cm	~ 40 cm	~ 88 cm
September 2013	~ 78 cm	~ 52 cm	~ 42 cm	~ 92 cm
Oktober 2013	~ 83 cm	~ 58 cm	~ 44 cm	~ 100 cm

Vom Gesamteindruck sind die Quittenbäumchen in der Zuckerrüben-Erde und dem modifizierten Rotschlamm am ausgewogensten gewachsen, was die Zahl der Zweige ,

10 Pflanzenhöhe und Blattzahl anbelangt.

3. Versuch

Päonien Mohn (*Papaver somniferum* spp.)

	Zuckerrüben-Boden	AOS-RS, gewaschen	FLORATORF- Anzucherde	Modifizierter Rotschlamm
August 2012	- 2,5 - 3 cm	- 2- 2,5 cm	- 1,8 - 2,2cm	- 3cm
November 2012	-12 - 15 cm	- 11- 13 cm	-10 cm	- 15 - 18 cm
März 2013	dito	dito	dito	dito
April 2013	- 45 cm	- 32 cm	- 28 cm	- 50 cm
Mai 2013	- 75 cm	-70 cm	- 53 - 55cm	- 88 - 90 cm
Juni 2013	- 115 cm	- 90 cm	- 74 cm	- 142 cm
July 2013	- 140 cm	- 110 cm	- 92 cm	- 162 cm

„Blüte“				
August 2013	~ 155 cm	~ 128 cm	~ 106 cm	~ 178 cm
Durchschn. Ausbeute an Mohnsamen In mg	~ 1300	~ 900	-700	-1600
Erntehöhe der Pflanz. Im September 2013 (stehend vertrocknet)	150 cm	115 cm	100 cm	175 cm
Kapsel- Durchmesser In mm	40 - 42,5	30 - 32	19 - 22	43 -45

Die größten und am meisten gefüllten Blüten hatten die Pflanzen auf der Zuckerrüben-Erde und auf der Erfindungsgemäßen Verbindung, wobei die Farben von Weiß über Rosa und Dunkelrot bis Dunkelviolett variierten.

Patentansprüche

1. Modifizierter, karbonisierter Rotschlamm (MKRS-HT) mit einer mineralischen

5 Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
 - 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
 - 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
 - 10 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
 - gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,
- dadurch gekennzeichnet dass,

das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 ist.

15 2. Modifizierter, karbonisierter und rehydratisierter Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
 - 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
 - 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
 - 20 - 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid,
 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
 - gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,
- dadurch gekennzeichnet dass,

das Gewichtsverhältnis von Fe(II)carbonat und das Gewichtsverhältnis der Summe von

25 Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat zu den Oxiden des Eisens mindestens 1 beträgt.

3. Modifizierter Rotschlamm nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Anteil an wasserlöslichem Natrium Verbindungen, ausgedrückt als Gewichtsprozent Na_2O , nicht mehr als 0,03 beträgt.

4. Modifizierter Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die mittlere Teilchengröße (d_{50}) nicht mehr als $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise $0,5$ bis $10 \mu\text{m}$ bzw. 100 bis 900 nm beträgt.
- 5 5. Modifizierter Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Restfeuchte nicht mehr als $0,4$ Gewichtsprozent beträgt.
6. Modifizierter Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei dessen Oberfläche mit mindestens einer Substanz versehen ist, welche die Verträglichkeit der Teilchen des
10 modifizierten Rotschlammes mit einer Polymermatrix verbessert.
7. Modifizierter Rotschlamm nach Anspruch 6, wobei die Substanz ein Oberflächenmodifizierungsmittel ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Organosilanen, Organotitanaten, Organo-Zirkonaluminaten, Carbonsäurederivaten,
15 Weichmachern, Oligomer- und Polymer-Vorstufen, Ionomeren, Borsäure und deren Metallsalze und Derivate, Zinkstannaten, Zinkhydroxystannaten oder Kombinationen hiervon.
8. Modifizierter Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei dieser in Kombination mit Synergisten, insbesondere Organoclays (Nanoclays), Zinnverbindungen und Boraten,
20 vorliegt.
9. Modifizierter Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei dieser ferner mindestens einen weiteren flammhemmenden Zusatz in einem Anteil bis zu 70 Gewichtsprozent enthält.
25
10. Modifizierter Rotschlamm nach ein Anspruch 9, wobei mindestens einer der weiteren flammhemmenden Zusätze eine endotherm reagierende Substanz ist, insbesondere eine endotherm reagierende Substanz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumhydroxid, Boehmit, Gibbsit, Goethit, Magnesiumhydroxid, Huntit, Brucit oder
30 Mischungen hiervon.

11. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes gemäß Anspruch 1, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen von Rotschlamm,
- b) Reduzieren der in dem Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-Verbindungen in saurer Lösung zu Eisen(II)-Verbindungen,
- c) Zugeben einer Carbonatverbindung zu der in Schritt b) erhaltenen Eisen(II)-Verbindungen enthaltenden Lösung, wobei Eisen(II)carbonat (Siderit) gebildet wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes gemäß Anspruch 1, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen von Rotschlamm;
- b) Separate Herstellung von Eisen(II)carbonat aus zur Verfügung stehenden Ausgangssubstanzen;
- c) Vermischen von Rotschlamm und Eisen(II)carbonat;
- d) Erhalten von modifiziertem carbonisiertem Rotschlamm (MKRS-HT).

13. Verwendung von modifiziertem Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und in Mischungen zusammen mit Rotschlamm als Füllstoff in Kunststoffsystemen anstelle von Schwerspat (BaSO_4).

14. Verwendung von modifiziertem Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und Mischungen davon sowie mit Rotschlamm als Schalldämmer in Kunststoffsystemen.

15. Verwendung von modifiziertem Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und Mischungen davon sowie optional mit Rotschlamm als schalldämmender Zuschlagstoff in mineralischen Bausystemen wie z. B. Gipskartonplatten, Estrichen, Beton, etc.

16. Verwendung von modifiziertem karbonisiertem Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und Mischungen davon sowie optional mit Rotschlamm zur Abschwächung bzw. Abschirmung von Strahlung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus elektromagnetischer Strahlung und Korpuskularstrahlung.

17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei die Strahlung α -Strahlung, β -Strahlung, γ -Strahlung und/oder Neutronenstrahlung ist.

5 18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, wobei der modifizierte Rotschlamm als solcher, insbesondere in Pulverform oder als Pressling bzw. Formkörper, verwendet wird.

19. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, wobei der modifizierte Rotschlamm in Kombination mit mindestens einem weiteren Mittel, insbesondere in Kombination mit Beton
10 oder in der Form eines Verbundwerkstoffes (Composite), verwendet wird.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 16, 17 oder 19, wobei der modifizierte Rotschlamm in einer Matrix, insbesondere einer thermoplastischen, duromeren und/oder elastomeren Matrix, insbesondere einer Kunststoff- bzw. Polymermatrix, vorliegt.
15

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 16, 17, 18 oder 20, wobei der modifizierte Rotschlamm in Kombination mit mindestens einem quellbaren Material, insbesondere mit einem Gehalt von 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an modifiziertem Rotschlamm und quellbarem Material, verwendet wird.
20

22. Verwendung nach Anspruch 21, wobei das quellbare Material ein Bentonit, insbesondere Montmorillonit, und/oder ein superabsorbierendes Polymer, insbesondere ein Poly(meth)acrylat, ist.

25 23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22 zur Verminderung, insbesondere zur Verhinderung, des Eindringens von Wasser in Lagerstätten von strahlendem Material.

24. Verwendung von modifiziertem karbonisiertem Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und Mischungen davon sowie optional mit Rotschlamm als Beschwerungsmittel in Bohrschlamm
30 bzw. Bohrspülung.

25. Verwendung nach Anspruch 24, wobei der modifizierte Rotschlamm zur Erhöhung dessen spezifischen Gewichts thermisch behandelt wurde.
26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der modifizierte Rotschlamm bei einer Temperatur
5 von 150 bis 350°C thermisch behandelt wurde und/oder wobei das spezifische Gewicht des modifizierten Rotschlammes größer als 4 g/cm³, insbesondere größer als 4,5 g/cm³, vorzugsweise größer als 4,65 g/cm³, ist.
27. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 26, wobei die spezifische Oberfläche des
10 modifizierten Rotschlammes im Bereich von 2 bis 200 m²/g (gemessen nach BET) liegt, insbesondere von 10 bis 120 m²/g (gemessen nach BET) liegt.
28. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 27, wobei die Korngröße des modifizierten Rotschlammes kleiner als 10 mm ist, insbesondere im Bereich von 10 nm bis 6 mm liegt.
15
29. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 28, wobei die Schüttdichte (un-tamped bulk density, UTBD) des modifizierten Rotschlammes im Bereich von 100 g/L bis 3000 g/L liegt.
- 20 30. Verwendung von modifiziertem karbonisierten Rotschlamm gemäß Anspruch 1 oder 2 und Mischungen davon sowie optional mit Rotschlamm als Pflanzensubstrat bzw. als Düngemittel bzw. zur Förderung von Pflanzenwachstum.
31. Verwendung nach Anspruch 30, wobei der modifizierte Rotschlamm pulverförmig,
25 granuliert und/oder als Formkörper vorliegt.
32. Verwendung nach Anspruch 30 oder 31, wobei der Anteil des modifizierten Rotschlammes an dem gesamten Substrat im Bereich von 3 bis 100 Gew.-% liegt.
- 30 33. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 32, wobei das Pflanzenwachstum um mindestens 25% gesteigert wird bzw. die Biomasse um mindestens 25% zunimmt.

34. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 33 zur Verbesserung der Ausbildung des Feinwurzelwerks einer Pflanze.

- 5 35. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 34 zur Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit und/oder der Wasserhaltekraft (Wasserretention), so dass insbesondere ein Austrocknen des Substrats verlangsamt wird.

- 10 36. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der modifizierte rehydratisierte Rotschlamm eine mineralische Zusammensetzung von

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 21 Gewichtsprozent TiO₂,
- 15 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen, und
- gegebenenfalls unvermeidbare Verunreinigungen,

aufweist,

wobei die Verbindungen des Eisens einen Hydroxid- und Oxidhydratanteil von grösser/gleich 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise grösser/gleich 80 Gewichtsprozent im Verhältnis zum

- 20 Oxidanteil der Eisenverbindungen aufweisen, und wobei die Verbindungen des Aluminiums einen Hydroxid- und Oxidhydratanteil von grösser/gleich 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise grösser/gleich 80 Gewichtsprozent im Verhältnis zum Oxidanteil der Aluminiumverbindungen aufweisen.

Rotschlamm 100%

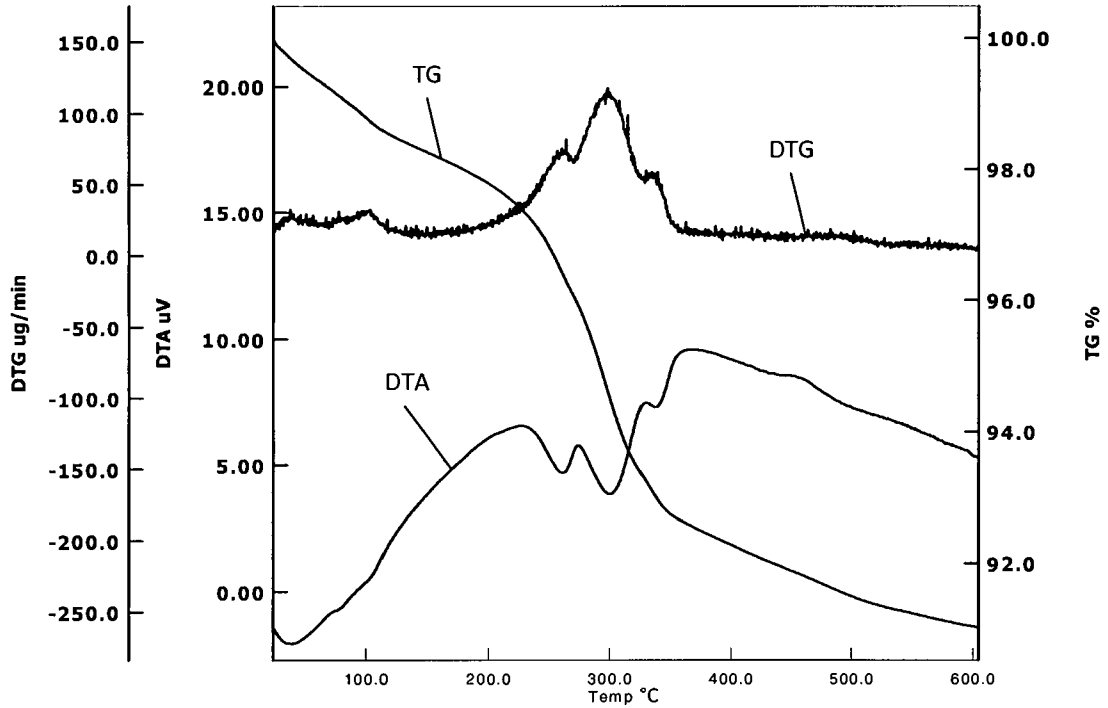


Fig. 1

Rotschlamm auf maximalen Gibbsit-Gehalt optimiert

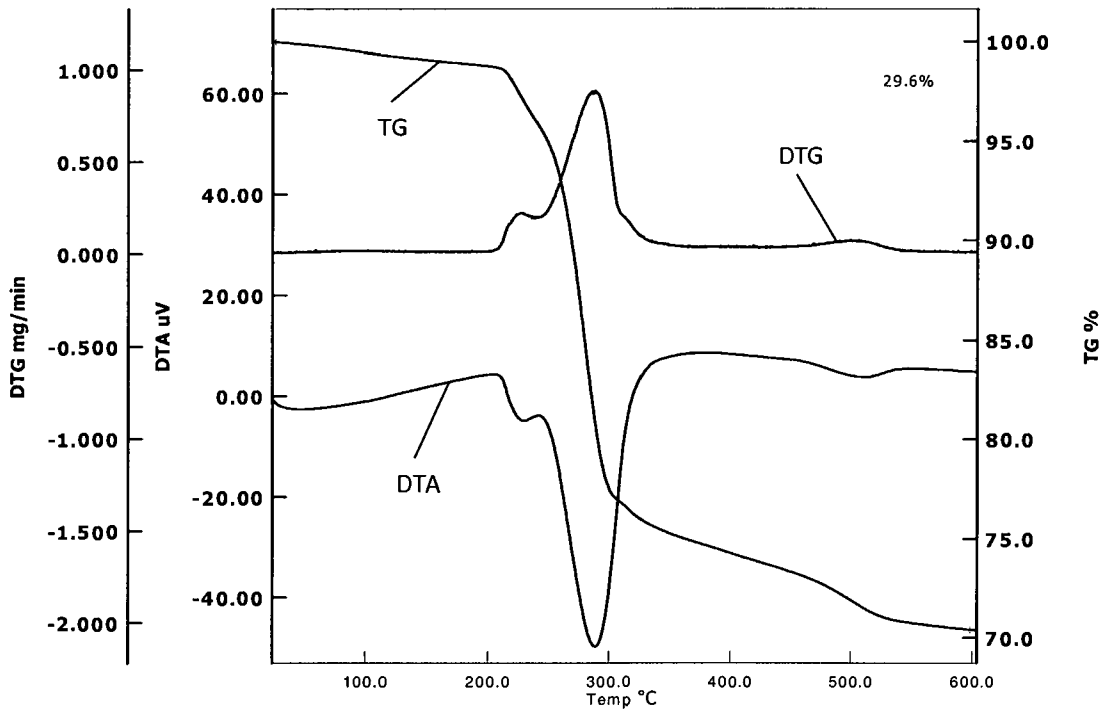


Fig. 2

Rotschlamm auf Goethit –Gehalt hin angereichert

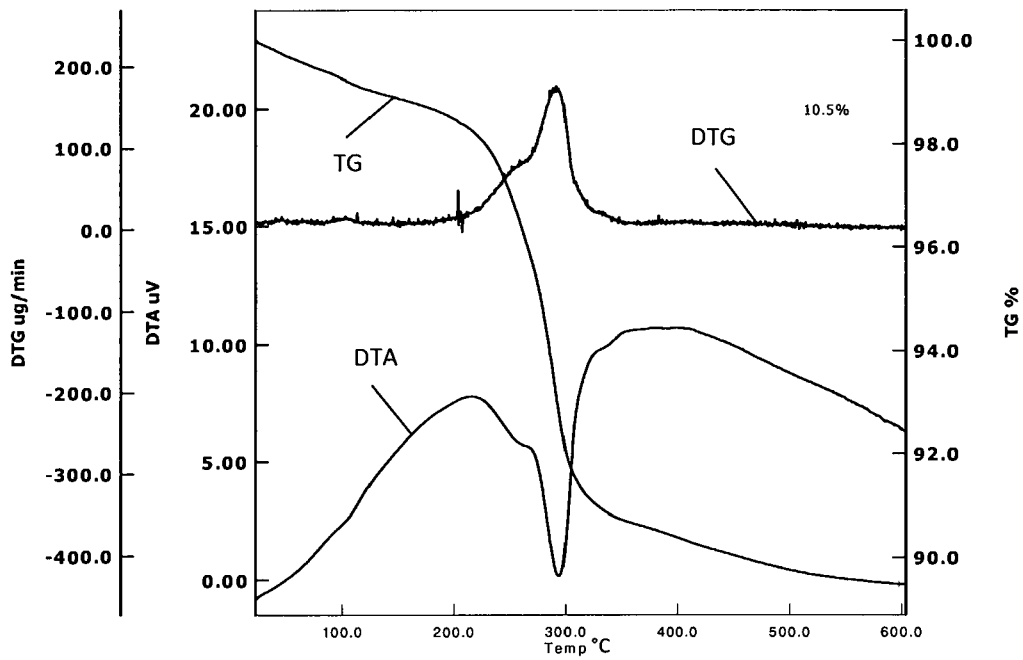


Fig. 3

Rotschlamm mit mittlerem Siderit-Gehalt

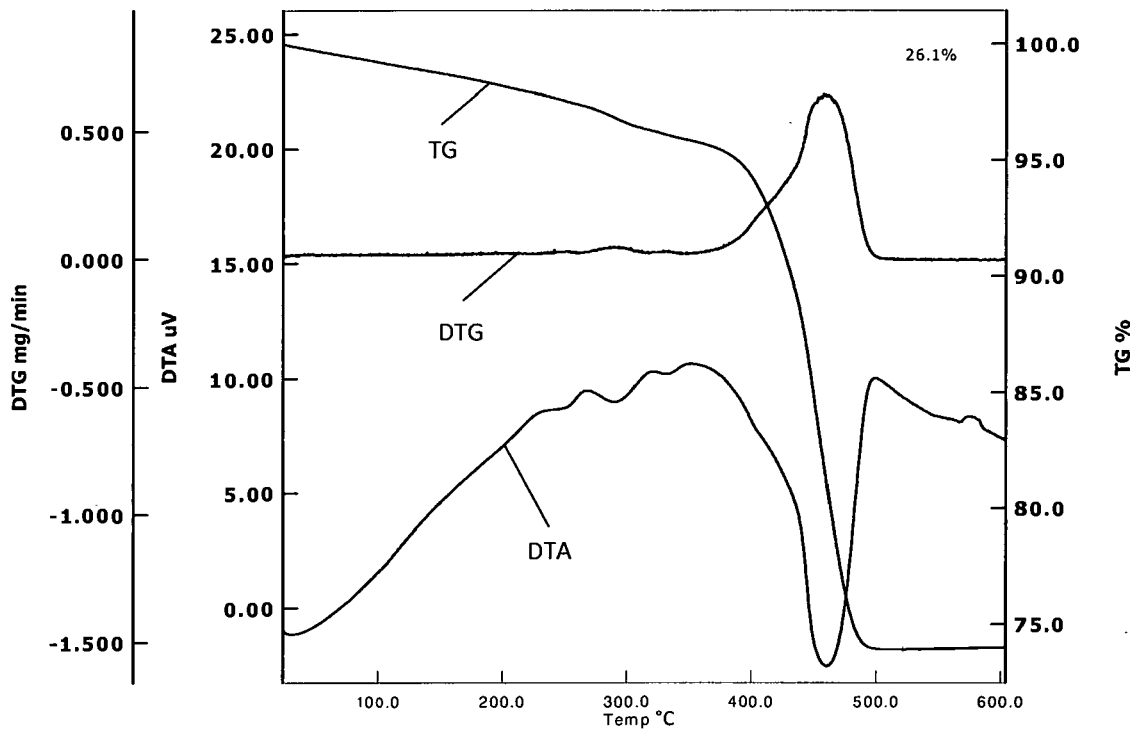


Fig. 4

Rotschlamm auf Siderit- und Goethit-Gehalt optimiert

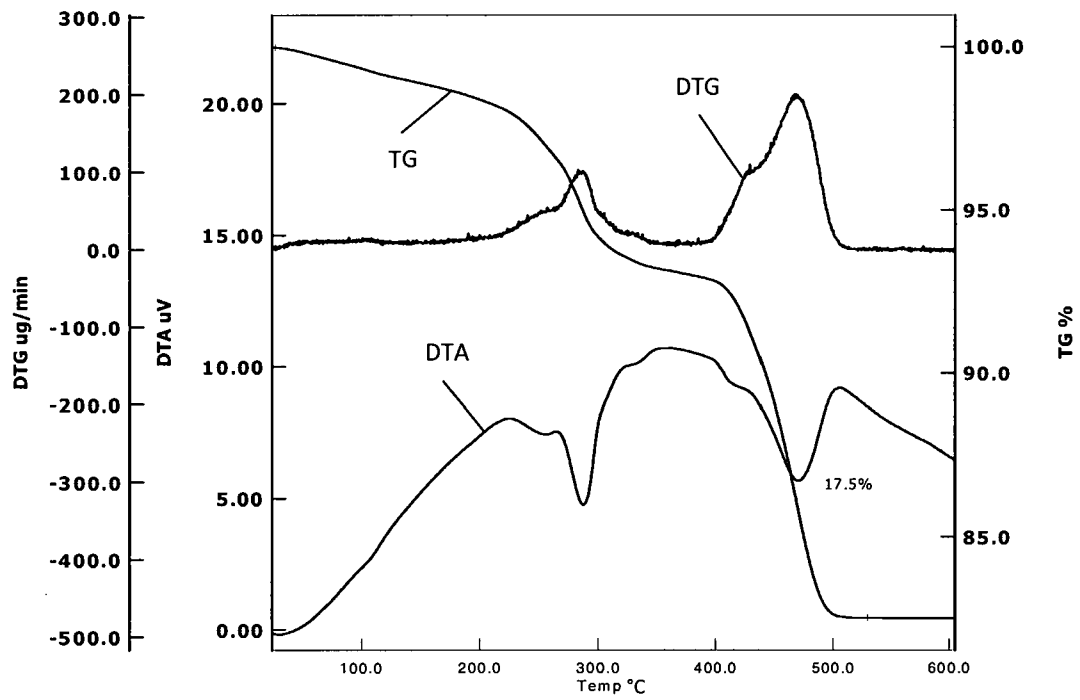


Fig. 5

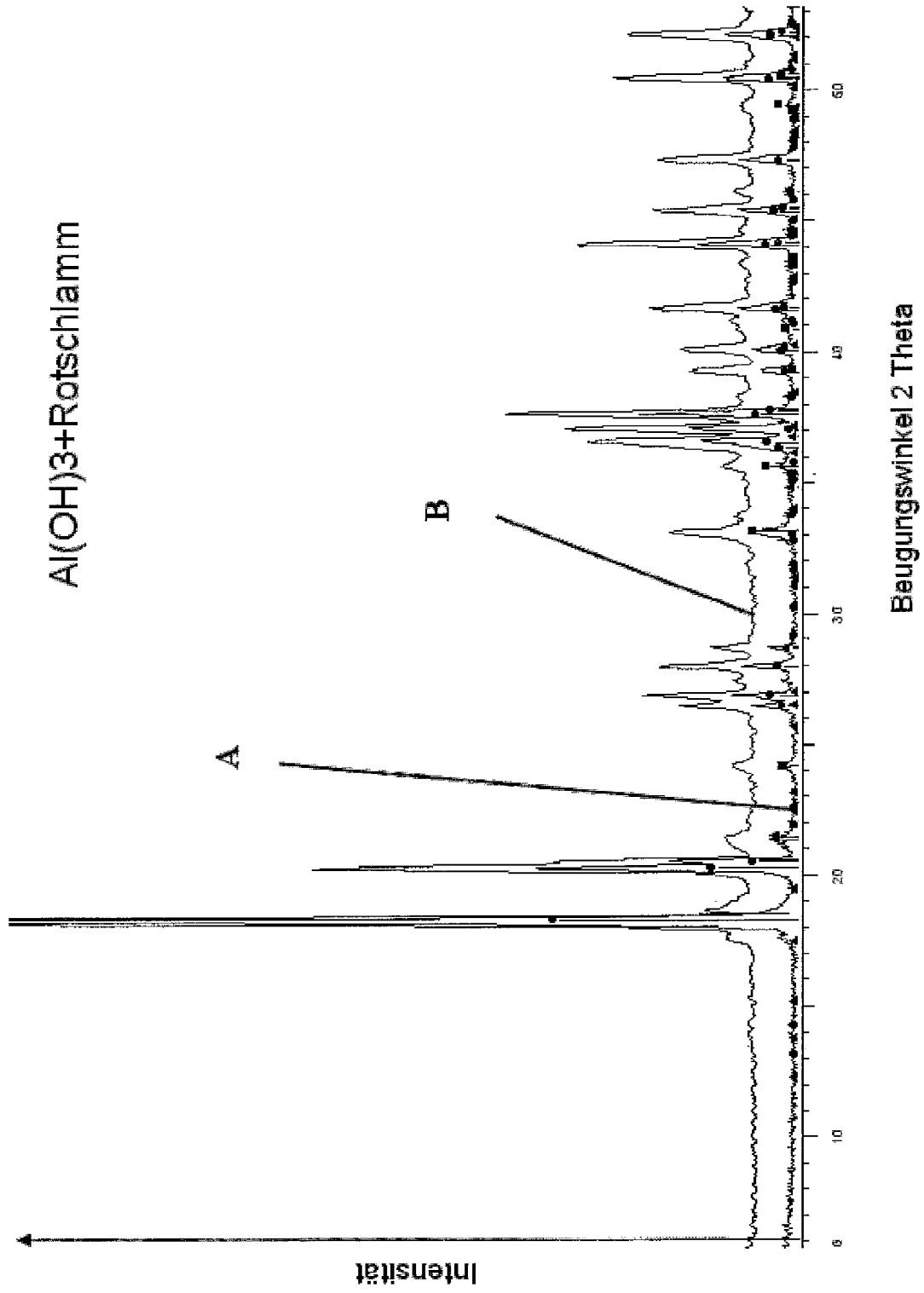
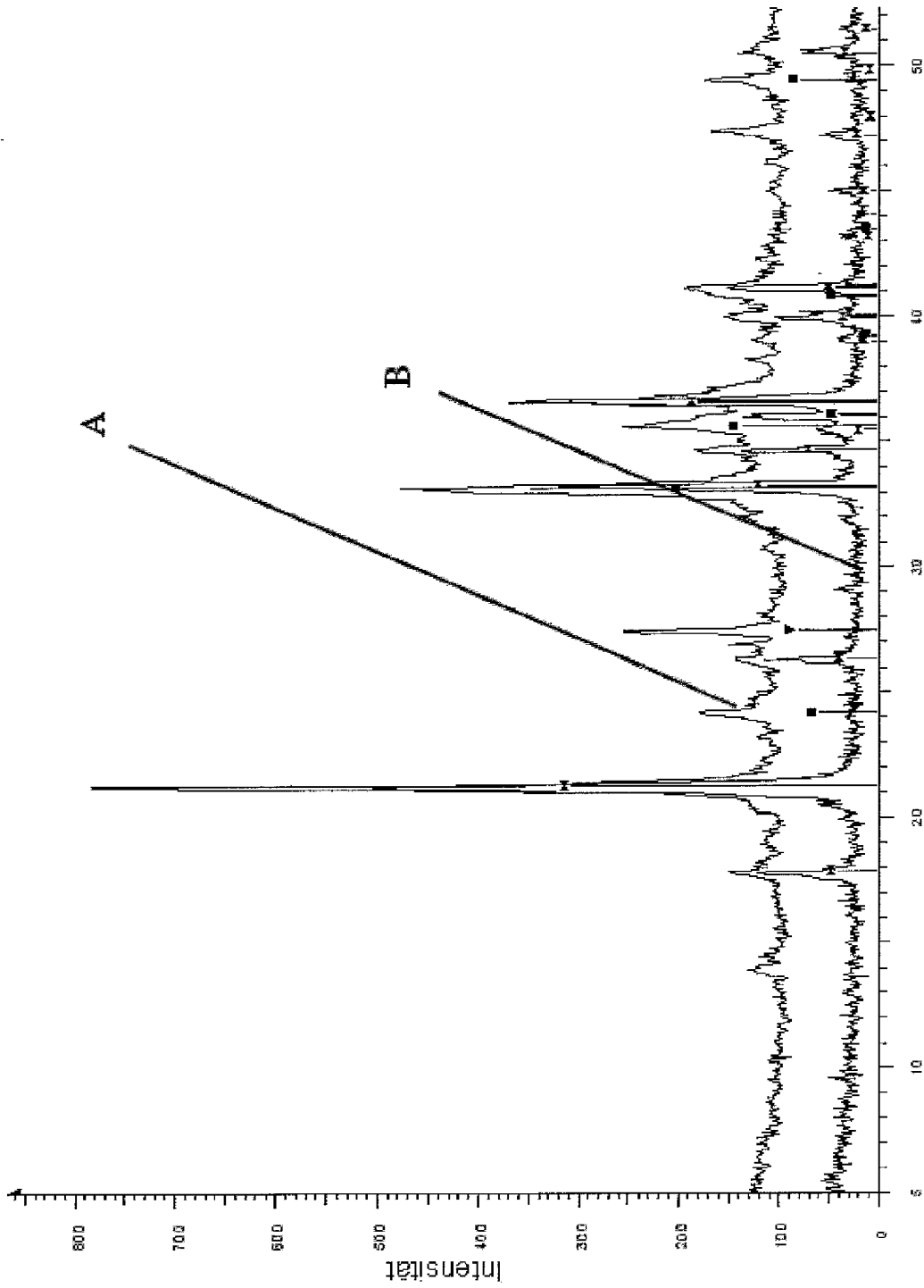


Fig. 6



Beugungswinkel 2 Theta

Fig. 7

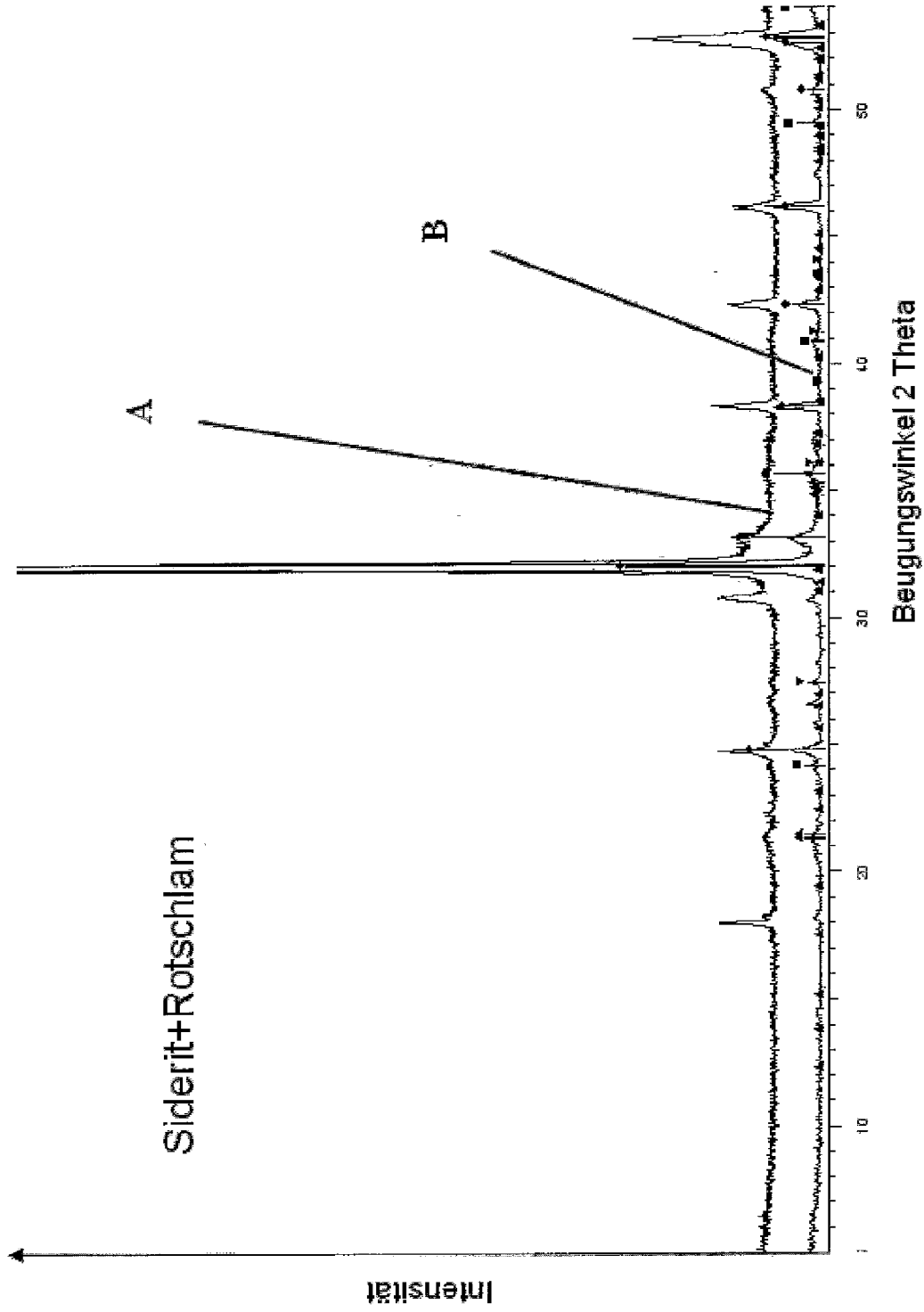


Fig. 8

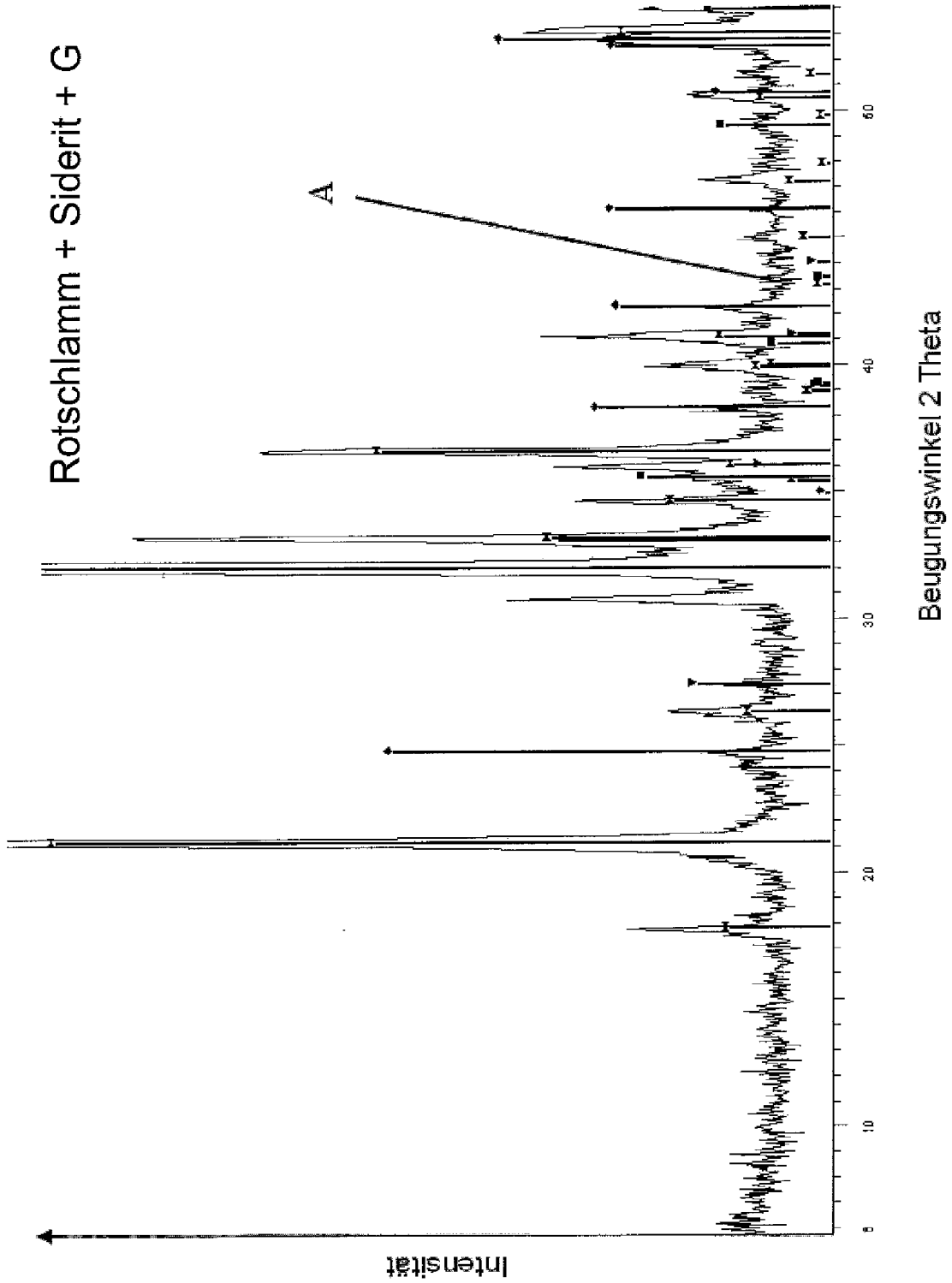


Fig. 9

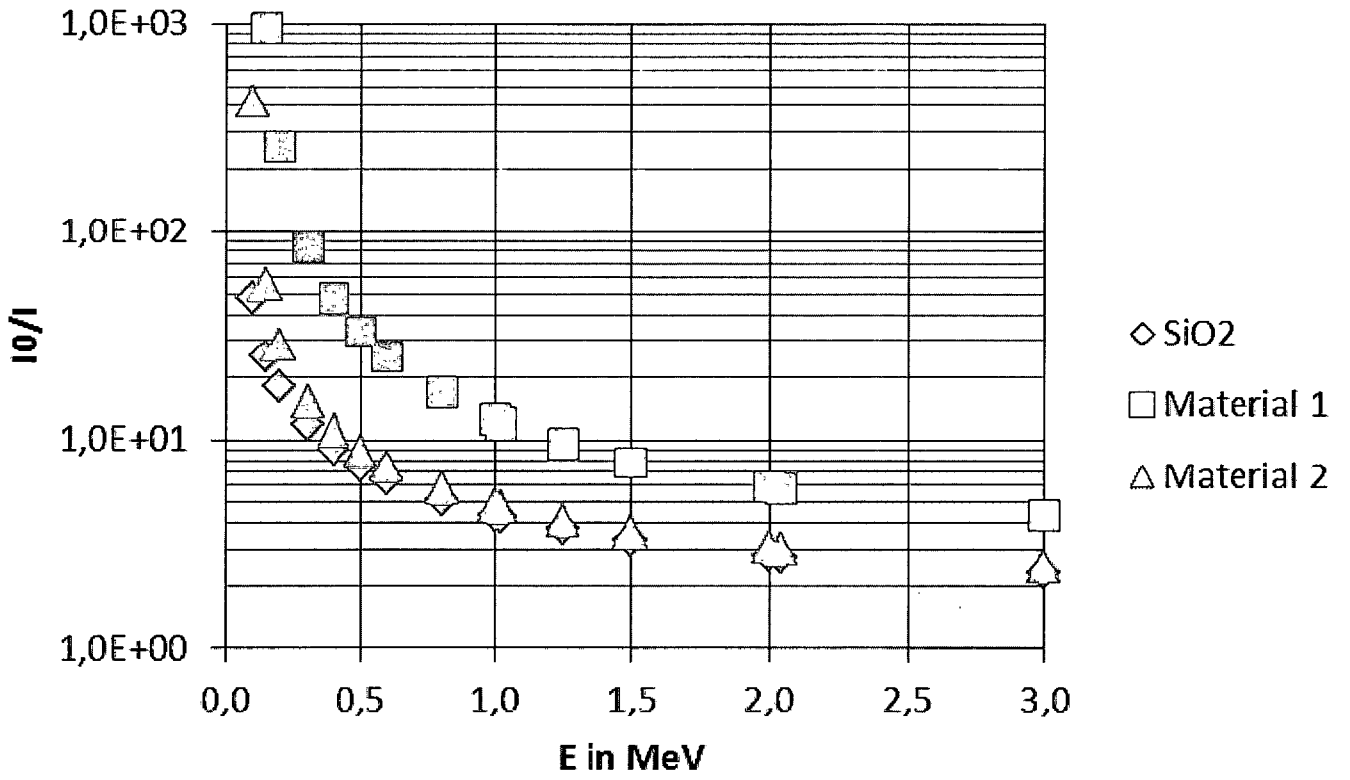


Fig. 10