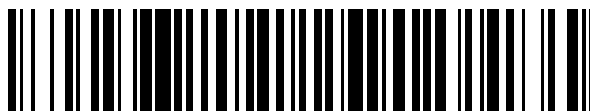


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 011**

51 Int. Cl.:

C09C 1/22	(2006.01)
C09C 1/24	(2006.01)
C09C 1/34	(2006.01)
C09C 1/36	(2006.01)
C04B 20/10	(2006.01)
C04B 26/26	(2006.01)
C04B 40/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2011 PCT/EP2011/074308**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089834**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011 E 11808881 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2658930**

54 Título: **Agente que contiene aceite y cera en forma de trozos con mezclas de cera determinadas para la entintación de asfalto y de betún**

30 Prioridad:

30.12.2010 EP 10197397

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2017

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**CHLOPEK, KRZYSZTOF;
KISCHKEWITZ, JÜRGEN;
KOHNER, LUTZ y
INDEN, HOLGER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 629 011 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente que contiene aceite y cera en forma de trozos con mezclas de cera determinadas para la entintación de asfalto y de betún

5 La presente invención se refiere a agentes que contienen al menos un pigmento inorgánico, uno o varios aceites, al menos una cera de Fischer-Tropsch y al menos una segunda cera, procedimientos para su preparación y su uso para la entintación de materiales de construcción, preferentemente asfalto, betunes, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán, así como un procedimiento para la entintación de materiales de construcción y los materiales de construcción entintados con los agentes.

Ámbito de aplicación

15 El procesamiento de pigmentos para obtener una impresión de color óptima exige moler los pigmentos para dar lugar a partículas primarias. Los polvos producidos con ello levantan mucho polvo y, a causa de su finura, tienden a la adhesión y pegado en envases, piezas de máquina e instalaciones de dosificación. Por este motivo, en el caso de materiales toxicológicamente peligrosos, deben adoptarse medidas durante el procesamiento para evitar un riesgo para el hombre y el medio ambiente por los polvos producidos. Pero incluso en el caso de materiales inertes inocuos como, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro, el mercado desea cada vez más evitar molestias por polvo.

20 Por este motivo, evitar el polvo y mejorar la dosificación a causa de buenas propiedades de flujo para obtener una impresión de color cualitativamente uniforme durante la aplicación en materiales de construcción y medios orgánicos es la meta en el manejo de pigmentos. Esta meta se consigue más o menos por la aplicación de procedimientos de granulación sobre pigmentos.

25 En principio, el mercado requiere granulados de pigmento, independientemente de qué procedimiento de producción provengan, con dos propiedades contradictorias: estabilidad mecánica (estabilidad frente a la abrasión) del granulado y buenas propiedades de dispersión en el medio utilizado. La estabilidad mecánica es responsable de las buenas propiedades de transporte tanto durante el transporte entre el fabricante y el usuario como para la buena dosificación y propiedades de flujo durante el uso de los pigmentos. Provoca altas fuerzas de adherencia y depende, por ejemplo, de la cantidad y el tipo de aglutinante. Por otra parte, la dispersabilidad se ve influida por una buena molienda antes de la granulación (molienda en mojado y en seco), por la energía mecánica durante la incorporación en el respectivo medio de aplicación (fuerzas de cizallamiento) y por agentes auxiliares dispersantes que reducen inmediatamente las fuerzas de adherencia en el granulado durante la incorporación en un medio. Para obtener la impresión de color óptima se requiere una separación de los granulados de pigmento para dar lugar a partículas primarias. En el caso de los pigmentos inorgánicos, la aplicación de mayores cantidades de agentes auxiliares dispersantes está limitada por la relación de coste entre agente auxiliar/pigmento.

40 Para la entintación de materiales de construcción como, por ejemplo, asfalto, se utilizan los pigmentos parcialmente aún en estado pulverulento. En la forma molida, tienen la ventaja de la buena dispersabilidad. La distribución completa y homogénea de tales pigmentos inorgánicos pulverulentos se realiza en el mezclador de asfalto en un breve período de tiempo (por regla general, en el plazo de un minuto). La desventaja de estos polvos finos consiste en que no presentan un buen comportamiento de flujo y frecuentemente pueden aglomerarse o apelonarse en el caso de un almacenamiento inadecuado. Se pegan a envases y piezas de máquina, mediante lo cual se dificulta la dosificación precisa durante el procesamiento. Otra desventaja de los polvos consiste en que tienden a levantar polvo.

Estado de la técnica

50 Evitar el polvo y mejorar la dosificación durante la aplicación de pigmentos para la entintación de medios orgánicos, especialmente de asfalto, es una meta prioritaria, porque las instalaciones de mezcla de asfalto están localizadas muy a menudo en áreas residenciales.

55 De acuerdo con la enseñanza del documento US 3.778.288, pueden prepararse granulados como «mezcla madre» con la adición de ceras en un procedimiento de granulación por estructuración a través de un mezclador calentable. A este respecto, según las condiciones de reacción se obtienen distintos tamaños de grano. El ámbito de aplicación de estos granulados se encuentra en la tinción de polímeros como plásticos, ceras o resinas. Los tamaños de grano óptimos de los granulados para tales aplicaciones se encuentran entre 0,2 y 2 mm (de 70 a 10 de abertura de malla). A este respecto, las ceras utilizadas como aglutinante se usan preferentemente en concentraciones del 26 % al 65 % con respecto a la cantidad total de la composición. Este alto porcentaje de aglutinante resulta desventajoso para la aplicación de la tinción en materiales de construcción, puesto que el aglutinante puede ejercer un efecto negativo sobre las propiedades de los materiales de construcción. Además, son necesarias cantidades considerablemente mayores de «mezcla madre» en comparación con el pigmento inorgánico pulverulento para obtener el mismo efecto de tinción, volviéndose poco económica, por lo tanto, la aplicación.

65 En el documento EP 1215249 se describen negros de humo en perlas que contienen menos del 10 % en peso de

aditivos, en el caso de la cera el porcentaje en los ejemplos descritos es incluso solo del 3 % en peso.

En el documento EP 0 567 882 A1 se describió un procedimiento para la entintación de asfalto y/o betunes con granulados de pigmento inorgánicos en el que los granulados pueden producirse por la adición de aceites y/o ceras. Con la cantidad indicada de aditivos (del 0,01 al 10 % en peso con respecto al pigmento) se puede mejorar la dispersabilidad de los granulados en betunes, pero con este procedimiento no se puede preparar ningún granulado con estabilidad mecánica suficiente.

El documento EP 1 598 395 A1 describe una composición a base de copolímeros de acetato de etilvinilo como sustancia adicional para asfalto. En este caso, se trata de granulados de extrusión. El experto conoce que la extrusión de plástico con óxido de hierro, a causa de las propiedades de abrasión del pigmento, da como resultado un gran desgaste de los aparatos que se utilizan durante el procesamiento del asfalto.

En los documentos US 6.706.110 B2 y US 6.780.234 B2 se revelaron granulados de pigmento para la entintación de medios no polares como asfalto y betunes con la adición de ceras y dispersantes para medios polares. En el caso del procedimiento para su preparación, se trata de un procedimiento de granulación por pulverización de sistemas acuosos. La granulación por pulverización, debido a la formación de gotas, requiere el uso de suspensiones no viscosas, así, muy fluidas. Sin embargo, puesto que por el proceso de secado tiene que evaporarse una mayor cantidad de agua, el procedimiento consume mucha energía y, por este motivo, tiene que aplicarse entonces ventajosamente sobre todo cuando los pigmentos que van a granularse, debido al proceso de preparación del pigmento, están presentes en la fase húmeda, por ejemplo, en una pasta o suspensión acuosa. En el caso de pigmentos que se han preparado a través de un proceso de preparación seco, por ejemplo, un proceso de recocido, la granulación por pulverización significa una etapa de procedimiento adicional, puesto que el pigmento que se produce ya en estado seco debe volver a suspenderse en agua y secarse. Adicionalmente, los granulados por pulverización presentan un tamaño de grano entre 20 y 500 µm, lo cual causa una significativa formación de polvo durante la dosificación. En el procesamiento del asfalto, desde el punto de vista de la seguridad laboral, partículas con un tamaño de grano de menos de 1 mm se consideran aún polvo.

Las composiciones de pigmento puestas a disposición según el estado de la técnica no son apropiadas así para un uso económico y justificable desde la perspectiva funcional para la entintación de materiales de construcción que se procesan a mayores temperaturas que la temperatura ambiente, como asfalto, betunes, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán.

Por eso, la presente invención se basó en el objetivo de poner a disposición agentes que contienen pigmentos inorgánicos con poco polvo y que se dosifican bien, que pueden prepararse económicamente, son apropiados para la entintación de materiales de construcción que se procesan a mayores temperaturas que la temperatura ambiente, y que, en el mejor de los casos, no influyen desfavorablemente en la resistencia mecánica del material de construcción.

Sorprendentemente, la solución del objetivo presentado se logra por la puesta a disposición de agentes que, además de al menos un pigmento orgánico y al menos un aceite, contienen al menos dos ceras distintas.

Por eso, el objeto de la invención es un agente en el que al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más, preferentemente de 1 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 6 mm, que contiene

- al menos un pigmento inorgánico,
- uno o varios aceites,
- al menos una cera de Fischer-Tropsch con un punto de solidificación entre 50 y 140 °C, preferentemente entre 70 y 120 °C, más preferentemente entre 80 y 110 °C, de manera incluso más preferentemente entre 90 y 110 °C, y una penetrabilidad por aguja a 25 °C de hasta 1 mm, preferentemente de hasta 0,7 mm, más preferentemente de hasta 0,4 mm y
- al menos una segunda cera con un punto de solidificación entre 50 y 140 °C, preferentemente entre 70 y 120 °C, más preferentemente entre 80 y 110 °C, de manera incluso más preferentemente entre 90 y 110 °C, no siendo esta cera una cera de Fischer-Tropsch ni una cera de poliolefina, ascendiendo la cantidad total de cera de Fischer-Tropsch y segunda cera del 10 al 25 % en peso, más preferentemente del 10 al 20 % en peso, de manera incluso más preferentemente del 10 al 18 % en peso, con respecto a la cantidad total del agente.

Preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene un aceite, una cera de Fischer-Tropsch y una segunda cera. Preferentemente, al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más, preferentemente de 1 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 6 mm.

El agente de acuerdo con la invención cumple los requisitos con respecto a la dispersabilidad en los medios de

5 aplicación y con respecto al tono de color obtenido en comparación con el polvo de pigmento no granulado en los medios de aplicación tintados y, además, no influye desventajosamente en las propiedades del material de construcción (por ejemplo, resistencia del asfalto bajo carga mecánica) que se tinta con el agente. La resistencia mecánica es una propiedad fundamental del asfalto. En el caso de una reducción de la resistencia mecánica, se producen, por ejemplo, leves surcos de rodadas cuando los vehículos ruedan sobre las calles o vías cubiertas con este asfalto.

10 El agente de acuerdo con la invención está presente en trozos. Por «agentes» deben entenderse en lo sucesivo aglomerados de partículas primarias, que se diferencian por la máxima extensión espacial de la de las partículas primarias. Por «agentes» también se entienden granulados. En el contexto de la invención, por «granulado» o «en forma de granulado» se entiende cualquier material cuyo tamaño promedio de grano se ha aumentado, en comparación con los materiales de partida, mediante una etapa de tratamiento. Por eso, «granulado» o «en forma de granulado» no solo comprende granulados por pulverización, granulados por compactación (granulados prensados o briqueteados) o granulados por estructuración, sino también, por ejemplo, productos de un tratamiento en mojado o en húmedo con posterior trituración, y productos de etapas de procesamiento secas o fundamentalmente secas, por ejemplo, granulados preparados en seco, briquetas y similares. Preferentemente, los agentes de acuerdo con la invención son granulados por estructuración, más preferentemente aquellos que se preparan a través de un mezclador calentable.

20 Los agentes de acuerdo con la invención están presentes preferentemente en forma de aglomerados esféricos, pudiendo presentar estos tanto una forma de esfera o una forma elipsoidal así como sus formas intermedias.

25 Cabe señalar que, por el alcance de la invención, también está comprendida cualquier combinación de los intervalos e intervalos preferentes mencionados para cada característica, incluidas combinaciones de los intervalos preferentes.

30 En los agentes de acuerdo con la invención, los pigmentos inorgánicos están seleccionados preferentemente del grupo de óxidos de hierro, hidróxidos de óxido de hierro, óxidos de cromo, dióxidos de titanio y/o pigmentos de fase mixta a base de óxidos de metal. A los óxidos de hierro pertenecen, por ejemplo, hematita (óxido de hierro rojo) o magnetita (óxido de hierro negro). A los hidróxidos de óxido de hierro pertenece, por ejemplo, la goethita (óxido de hierro amarillo). Pigmentos de fase mixta a base de óxidos de metal son, por ejemplo, ferrita de zinc (pigmento de fase mixta a partir de óxido de zinc y óxido de hierro) o ferrita de manganeso (pigmento de fase mixta a partir de óxido de manganeso y óxido de hierro). El agente de acuerdo con la invención puede contener uno o varios pigmentos inorgánicos. Preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene un pigmento inorgánico.

35 Los agentes de acuerdo con la invención contienen uno o varios aceites. En el contexto de acuerdo con la invención, como aceites se entienden sustancias no polares o poco polares, no fácilmente volátiles y líquidas a temperatura ambiente. De este grupo son apropiados preferentemente aceites que están seleccionados del grupo de aceites sintéticos, minerales (obtenidos a partir de petróleos y carbones), animales o vegetales. Asimismo, son preferentes aceites con una viscosidad cinemática de 1,6 a 1500 mm²/s a 40 °C (medida según la norma DIN 51562). Más preferentemente, en los agentes de acuerdo con la invención están contenidos aceites sintéticos a base de hidrocarburo o aceites minerales (obtenidos a partir de petróleos y carbones).

45 En los agentes de acuerdo con la invención, la cantidad total de aceite o aceites asciende preferentemente a del 0,1 % al 5,0 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total del agente. El agente de acuerdo con la invención puede contener uno o varios aceites. Preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene un aceite.

50 Por cera se entiende una sustancia que es más o menos finamente cristalina, se funde por encima de 40 °C sin descomponerse, tiene relativamente poca viscosidad incluso ligeramente por encima del punto de fusión y no es filamentosa.

55 Las ceras de Fischer-Tropsch son hidrocarburos alifáticos sintéticos, es decir, ceras de parafina sintéticas con alta masa molecular y una longitud de cadena de 20 a 120 átomos de carbono. Las ceras de Fischer-Tropsch se preparan a través del denominado procedimiento de Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis (hidrógeno, monóxido de carbono) a partir de gasificación de carbón o de gas natural en presencia de catalizadores. Al grupo de las ceras de Fischer-Tropsch también pertenecen ceras de Fischer-Tropsch oxidadas. Por regla general, las ceras de Fischer-Tropsch presentan un punto de solidificación por encima de 70 °C. La propiedad física del punto de solidificación, que tiene una mayor importancia técnica para el procesamiento de ceras que el punto de fusión, se mide a menudo, en el caso de las ceras, en lugar del punto de fusión. El punto de solidificación puede medirse según la norma ISO 2207 o según la norma ASTM D 938.

65 Las ceras de Fischer-Tropsch son relativamente duras, lo cual puede medirse a través de la penetrabilidad por aguja a 25 °C en la unidad «mm». Las ceras de Fischer-Tropsch presentan preferentemente una penetrabilidad por aguja a 65 °C de hasta 3 mm.

Para la medición de la penetrabilidad por aguja a distintas temperaturas como, por ejemplo, 25 °C o 65 °C, existen, por ejemplo, los métodos según las normas ASTM D 1321 o DIN 51579. Para las ceras de Fischer-Tropsch, los valores típicos de la penetrabilidad por aguja a 25 °C en el intervalo de 0,1 mm a 1 mm. El agente de acuerdo con la invención puede contener una o varias ceras de Fischer-Tropsch. Preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene una cera de Fischer-Tropsch.

La «segunda cera» que está contenida en el agente de acuerdo con la invención no es ni una cera de Fischer-Tropsch ni una cera de poliolefina. Por ceras de poliolefina se entienden ceras a partir de polímeros de alquenos derivatizados o no derivatizados como, por ejemplo, etileno, propileno o estireno (fenileno), que se producen por polimerización.

Preferentemente, la segunda cera está seleccionada del grupo de ceras minerales, ceras montana, ceras vegetales y/o ceras animales. Las ceras minerales son mezclas de hidrocarburos saturados, normales, de cadena ramificada y anulares que se obtienen por refinación de ceras de origen fósil como, por ejemplo, ceresina. Las ceras montana son ceras naturales extraíbles de lugares de lignito. Estas se producen a partir de resinas, ceras y grasas de plantas terciarias. Ceras vegetales son, por ejemplo, cera de caña de azúcar o cera de carnauba. A las ceras animales pertenecen el espermaceti, la lanolina y la cera de abeja.

Especialmente, son apropiadas como segunda cera aquellas de los grupos anteriormente mencionados que presentan a 120 °C una viscosidad dinámica menor de 800 mPas, preferentemente de menos de 300 mPas, incluso más preferentemente de 1 a 100 mPas (medida según la norma DIN 53019). Como segunda cera son preferentes ceras minerales, más preferentemente ceras duras microcristalinas. Estas pertenecen al grupo de las ceras minerales. De manera incluso más preferente, como segunda cera los agentes de acuerdo con la invención contienen ceras duras microcristalinas con una viscosidad dinámica a 120 °C de 1 a 100 mPas. El agente de acuerdo con la invención puede contener una o varias «segundas ceras». Preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene una «segunda cera».

Preferentemente, en el agente de acuerdo con la invención, el porcentaje de cantidad de la cera de Fischer-Tropsch con respecto a la cantidad total de cera de Fischer-Tropsch y segunda cera asciende a del 20 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente del 30 al 70 % en peso, incluso más preferentemente del 35 al 65 % en peso.

A este respecto, las ceras de Fischer-Tropsch y las segundas ceras pueden estar presentes en su forma original, es decir, no modificada químicamente, o en sus formas modificadas químicamente.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otras sustancias auxiliares que, sin embargo, no deben reducir las propiedades del agente como tendencia a generar polvo, capacidad de dosificación y dispersabilidad así como resistencia mecánica del asfalto que se tintó con estos agentes, o los agentes de acuerdo con la invención simplemente no contienen estas otras sustancias auxiliares.

Más preferentemente, el agente de acuerdo con la invención contiene una combinación de óxido de hierro u óxido de cromo, un aceite mineral, una cera de Fischer-Tropsch y una cera dura microcristalina.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de los agentes de acuerdo con la invención en tres formas de realización alternativas (variantes A, B o C), caracterizado por que o bien

a) al menos un pigmento inorgánico se mezcla con uno o varios aceites y

b) la mezcla de la etapa a) se mezcla con una o varias ceras de Fischer-Tropsch y una o varias segundas ceras,

c) la mezcla de la etapa b) se mezcla adicionalmente a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras (variante A),

o

a') al menos un pigmento inorgánico se mezcla con una o varias ceras de Fischer-Tropsch y una o varias segundas ceras y

b') la mezcla de la etapa a') se mezcla con uno o varios aceites,

c') la mezcla de la etapa b') se mezcla adicionalmente a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras (variante B),

o

al menos un pigmento inorgánico se mezcla simultáneamente con uno o varios aceites y con una o varias ceras de Fischer-Tropsch y una o varias segundas ceras, y la mezcla se mezcla adicionalmente a continuación a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras

(variante C).

En este contexto, la formación del agente también puede denominarse estructuración de granulado. En formas de realización preferentes de las variantes A, B y C del procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan como aceites, cera de Fischer-Tropsch y segunda cera los productos específicos que se revelaron en sí mismos por estos términos genéricos en la descripción del agente de acuerdo con la invención.

El procedimiento de preparación de las variantes A, B y C comprende preferentemente las etapas en las que el agente producido se refrigera a temperatura ambiente y a continuación se tamiza a un intervalo de tamaño de grano, de manera que al menos al 50 % en peso, preferentemente al menos al 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más, preferentemente de 1 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 6 mm, o simplemente no comprende estas etapas. A este respecto, la refrigeración del agente a temperatura ambiente puede llevarse a cabo o no en un transportador vibratorio o refrigerador de lecho fluidizado o de otra manera con medios líquidos o gaseosos.

En el caso de la práctica de los procedimientos de preparación de las variantes A, B y C también es posible que el grano superior y/o inferior obtenido tras el tamizado, así, el agente por encima y/o por debajo del tamaño de grano deseado, se reconduzca o no al procedimiento de preparación del agente. Durante el procedimiento de preparación, a partir del grano superior y/o inferior reconducido junto con los otros componentes que se utilizan en el procedimiento, se forman los agentes de acuerdo con la invención.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, en las formas de realización en las que la adición del aceite o de los aceites, de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera al pigmento inorgánico se realizan sucesivamente (variantes A y B, las etapas a) o a') se llevan a cabo preferentemente por debajo de los puntos de solidificación de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera. La adición del aceite o de los aceites en la variante A o de las ceras en la variante B al pigmento inorgánico puede llevarse a cabo antes del comienzo o durante el proceso de mezcla. En la variante A, durante el proceso de mezcla tiene lugar una distribución uniforme del aceite sobre el pigmento inorgánico. A este respecto, el polvo permanece fluido. A continuación, la mezcla se calienta preferentemente, antes de las etapas b) o b'), de 60 a 150 °C, más preferentemente de 90 a 140 °C. Entonces, en la variante A, las ceras se agregan en forma de polvos, flóculos, trozos o molidos al pigmento inorgánico tratado con aceite o, en la variante B, el aceite o los aceites se agregan al pigmento inorgánico mezclado con las ceras. Después se sigue aumentando la temperatura de la mezcla hasta una temperatura por encima de los puntos de solidificación de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera. Preferentemente, las etapas c) o c') se llevan a cabo de 110 °C a 230 °C.

El aumento de temperatura se genera o bien por las fuerzas de cizallamiento durante el proceso de mezcla y/o por el aporte de calor externo. A este respecto, la cera se funde y se distribuye sobre el pigmento inorgánico tratado con el aceite, realizándose la formación del agente.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, en la forma de realización en la que la adición del aceite o de los aceites, de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera al pigmento inorgánico se realiza simultáneamente (variante C), la mezcla del pigmento inorgánico con el o los aceites, la cera de Fischer-Tropsch y la segunda cera se lleva a cabo a temperaturas por debajo o por encima de los puntos de solidificación de las ceras. Preferentemente, la mezcla del pigmento inorgánico con el o los aceites, la cera de Fischer-Tropsch y la segunda cera se realiza a temperaturas por debajo de los puntos de solidificación de las ceras. A continuación, se aumenta la temperatura de la mezcla hasta una temperatura por encima de los puntos de solidificación de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera, preferentemente de 110 °C a 230 °C, y se sigue con el proceso de mezcla. El aumento de temperatura se genera o bien por las fuerzas de cizallamiento durante el proceso de mezcla y/o por el aporte de calor externo. A este respecto, la cera se funde y se distribuye con el aceite sobre el pigmento inorgánico, realizándose la formación del agente.

Para la mezcla pueden utilizarse distintos agregados de mezcla calentables con suficiente efecto de mezcla y suficientes fuerzas de cizallamiento. Preferentemente, como mezclador se utiliza un mezclador Henschel calentable.

El tamaño de grano de los agentes de acuerdo con la invención aumenta constantemente durante el proceso de mezcla en el caso de los procedimientos de preparación de las variantes A, B y C. Por eso, el proceso de mezcla se interrumpe en el momento adecuado. Si el proceso de mezcla se lleva a cabo durante demasiado poco tiempo, se obtienen agentes con tamaño de partícula demasiado pequeño. En el caso de un tiempo de mezcla demasiado largo, los agentes se vuelven demasiado gruesos, lo cual puede influir negativamente sobre la dispersabilidad en el asfalto. Esto da como resultado una tinción desigual del asfalto. Por este motivo, el proceso de mezcla se interrumpe cuando se ha conseguido la parte porcentual máxima del agente con un tamaño de grano de 1 mm o más, preferentemente de 1 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 6 mm, con respecto a la cantidad total del agente.

Tras la interrupción del proceso de mezcla en las variantes A, B y C del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el agente de acuerdo con la invención se refrigera a temperatura ambiente y a continuación se tamiza a un intervalo de tamaño de grano, de manera que al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño

de grano de 1 mm o más, preferentemente al menos el 70 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más, más preferentemente al menos el 80 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más,

o

5 al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 10 mm, preferentemente al menos el 70 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 10 mm, más preferentemente al menos el 80 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 10 mm,

o

10 al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 6 mm, preferentemente al menos el 70 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 6 mm, más preferentemente al menos el 80 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 a 6 mm.

El agente de acuerdo con la invención destaca por una buena fluidez, por un escaso porcentaje de polvo, una buena estabilidad frente a la abrasión así como por una alta dispersabilidad en materiales de construcción que contienen betún o alquitrán así como por un tono de color similarmente intenso y comparable en el medio de aplicación en comparación con el pigmento inorgánico no granulado así como por que la capacidad de carga mecánica del asfalto que se tintó con el agente de acuerdo con la invención sigue siendo elevada de manera inalterada.

La invención también se refiere al uso del agente de acuerdo con la invención para la entintación de materiales de construcción, preferentemente asfalto, betunes, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán. Para ello, el agente de acuerdo con la invención se agrega mezclando al material de construcción a una temperatura por encima de su punto de solidificación. El proceso de mezcla se continúa hasta que se ha conseguido la tinción de acuerdo con la invención del material de construcción.

La invención también se refiere a un procedimiento para la entintación de materiales de construcción, preferentemente asfalto, betunes, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán que comprenden mezclas del agente de acuerdo con la invención con el material de construcción por encima de su punto de reblandecimiento. A este respecto, el material de construcción se mezcla con el agente hasta que se ha conseguido la tinción de acuerdo con la invención del material de construcción.

La invención se refiere asimismo a materiales de construcción, preferentemente asfalto, betunes, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán, que están tintados con el agente de acuerdo con la invención.

El objetivo de la presente invención no se deduce solo por el objeto de las reivindicaciones individuales, sino también por la combinación de las reivindicaciones individuales entre sí. Lo mismo se aplica para todos los parámetros revelados en la descripción y cualquiera de sus combinaciones.

Ejemplos y métodos

I. Descripción de los métodos de medición y de ensayo usados

Los resultados de las mediciones respecto a los ejemplos 1 a 5 están resumidos en la tabla 1.

I.1 Dispersabilidad en asfalto

La determinación de la dispersabilidad en asfalto se realizó según el siguiente procedimiento: los áridos (cargas minerales para la preparación del asfalto) se homogeneizaron en un mezclador de laboratorio calentable (mezclador de Rego) junto con un betún de construcción de carreteras del tipo Pigmental® 50/70 (producto comercial de la empresa TOTAL Bitumen Deutschland GmbH) a 180 °C durante 30 segundos. Después, se añadieron las muestras de pigmento que van a medirse, es decir, los agentes de acuerdo con los ejemplos, y se mezclaron otros 120 segundos a esa temperatura. Respectivamente, se añadió el 3 % en peso de muestras de pigmento, con respecto a toda la composición. Con la mezcla se prepararon probetas según Marshall («The Shell Bitumen Handbook», Shell Bitumen U.K., 1990, páginas 230-232). Las diferencias del tono de color de los cuerpos de Marshall se valoraron colorimétricamente por comparación de los valores de rojo a* en el tono puro frente a un cuerpo Marshall que se preparó con una misma cantidad de polvo de Bayferrox® 130 (óxido de hierro-pigmento rojo de la empresa LANXESS Deutschland GmbH, estándar 2001 con valores absolutos de la medición de color Rx = 6,46, Ry = 5,12, Rz = 3,92) (aparato de medición: cromámetro Minolta iluminante normalizado C, sistema CIELAB, norma DIN 5033, norma DIN 6174). Las diferencia en los valores a* (valores Δa^*) menores de 1,0 unidades no son distinguibles visualmente. Si el total del valor a* de la probeta que se tintó con la muestra que va a medirse es menor que el de la probeta que se tintó con la referencia de polvo Bayferrox® 130, este indica una menor dispersabilidad de la muestra que va a medirse en comparación con la referencia de polvo. Cuando menor sea el total de los valores Δa^* en esta medición, más similar será el tono de color de las distintas mediciones, lo cual indica una escasa diferencia de la dispersabilidad de las muestras que van a medirse en comparación con la referencia de polvo Bayferrox® 130.

I.2 Determinación de la fracción granulométrica de los agentes

La determinación de la fracción granulométrica se llevó a cabo con un aparato de criba vibratoria Retsch Vibronic tipo VE 1 con juegos de cribas con 1 y 6 mm (juegos de cribas según la norma DIN ISO 3310). El agente (50,0 g) en trozos se pesó en la criba superior más grande. La torre de juego de cribas se hizo vibrar durante 2 min con una intensidad de oscilación de 1 mm. Después, se pesó cada criba individual y se determinó la fracción de criba.

I.3 Determinación del valor de abrasión de los agentes

La determinación del valor de abrasión se llevó a cabo con una máquina de cribado por chorro de aire LPS 200 MC de Rhewum. Se seleccionaron los siguientes ajustes: tobera 1 mm, flujo volumétrico 35 m³/h, 1 mm de criba, velocidad de giro 18 rpm. La criba según la norma DIN ISO 3310 se pesó vacía y a continuación con 20 g de muestra. Después, se conectó la máquina de cribado y la muestra se sometió a esfuerzo durante 1, 2, 3, 4 y 5 minutos (el material de criba se arremolinó por el chorro de aire). Tras cada minuto, la criba se pesó con la muestra y posteriormente se colocó sobre la máquina y se cribó durante más tiempo.

Cálculo:

$$(20 \text{ g (peso inicial)} - (\text{peso final}) / 20 \text{ g de peso inicial} \times 100 =$$

% en peso de grano inferior (valor de abrasión)

Como buena estabilidad frente a la abrasión (= menor valor de abrasión) de acuerdo con este ensayo se define una cantidad del 10 % en peso o menos, preferentemente del 5 % en peso o menos y más preferentemente del 2 % en peso o menos de grano inferior medido tras un remolino del material de criba durante un período de 5 minutos (= valor de abrasión tras 5 min, véase la tabla 1).

I.4 Determinación de la penetrabilidad por aguja

La prueba se llevó a cabo mediante material de mezcla definido (capa de cubrición de hormigón de asfalto AC 8 DN con betunes de carretera 50/70 de la empresa Th-Asphalt, MA Eschenau, Hormersdorf, Zirndorf, con las condiciones técnicas de suministro para material de mezcla de asfalto para la construcción de superficies reservadas al tráfico, TL Asphalt-StB 07). La concentración de los agentes de acuerdo con los ejemplos ascendió al 2,73 % en peso en toda la mezcla de asfalto entintado. La dispersión de los agentes de acuerdo con los ejemplos en el material de mezcla se llevó a cabo a la misma temperatura y durante los mismos tiempos de mezcla como se describe en los métodos I.1. La penetrabilidad por aguja se determinó en el aglutinante recuperado (de acuerdo con TP Asphalt-StB) según la norma DIN EN 1426.

I.5 Determinación del punto de reblandecimiento por anillo y bola

La prueba se llevó a cabo mediante material de mezcla definido (capa de cubrición de hormigón de asfalto AC 8 DN con betunes de carretera 50/70 de la empresa Th-Asphalt, MA Eschenau, Hormersdorf, Zirndorf, con las condiciones técnicas de suministro para material de mezcla de asfalto para la construcción de superficies reservadas al tráfico, TL Asphalt-StB 07). La concentración de los agentes de acuerdo con los ejemplos ascendió al 2,73 % en peso en toda la mezcla de asfalto entintado. La dispersión de los agentes de acuerdo con los ejemplos en el material de mezcla se llevó a cabo a la misma temperatura y durante los mismos tiempos de mezcla como se describe en los métodos I.1. El punto de reblandecimiento por anillo y bola se determinó en el aglutinante recuperado (de acuerdo con TP Asphalt-StB) según la norma DIN EN 1427.

I.6 Determinación del contenido de huecos

Para la prueba, se realizaron cuerpos de Marshall según TP Asphalt-StB mediante material de mezcla definido (capa de cubrición de hormigón de asfalto AC 8 DN con betunes de carretera 50/70 de la empresa Th-Asphalt, MA Eschenau, Hormersdorf, Zirndorf, con las condiciones técnicas de suministro para material de mezcla de asfalto para la construcción de superficies reservadas al tráfico, TL Asphalt-StB 07). La concentración de los agentes de acuerdo con los ejemplos ascendió al 2,73 % en peso en toda la mezcla de asfalto entintado. La dispersión de los agentes de acuerdo con los ejemplos en el material de mezcla se llevó a cabo a la misma temperatura y durante los mismos tiempos de mezcla como se describe en los métodos I.1. Para la prueba, se determinó la densidad aparente del material de mezcla de asfalto pigmentado y la densidad en volumen de las probetas de asfalto pigmentadas (las dos propiedades según TP Asphalt-StB). El contenido de huecos V se calcula por la densidad aparente del material de mezcla de asfalto (pm) y la densidad en volumen (pb) de la probeta según la ecuación:

$$V = ((pm-pb)/pm) * 100.$$

II: Ejemplos

Propiedades de los pigmentos inorgánicos, aceites y ceras usados

5 **Polvo de pigmento Bayferrox® 130** de la empresa Lanxess Deutschland GmbH: hematita (óxido de hierro rojo) con la superficie BET (según la norma EN ISO 9277) de 7-9 m²/g

Energol RC-R 100 de la empresa BP: aceite mineral con la viscosidad cinemática de aproximadamente 10⁻⁴ m²/s (= 100 cSt) a 40 °C (norma DIN 51562)

10 **Sasobit®**: cera de Fischer-Tropsch de la empresa Sasol; propiedades: punto de solidificación (norma D 938) de aproximadamente 100 °C, penetrabilidad por aguja a 25 °C (norma ASTM D 1321) de hasta 0,1 mm, penetrabilidad a 65 °C (norma ASTM D 1321) de hasta 1,3 mm

15 **Tecero® 30332**: cera microcristalina de la empresa Wachs- u. Ceresin-Fabriken Th. C. Tromm GmbH; propiedades: punto de solidificación (norma ISO 2207): 90 - 95 °C, penetrabilidad a 25 °C (norma DIN 51 579) de 0,4 - 0,7 mm, viscosidad a 120 °C (norma DIN 53 019) de 7 - 11 mPas.

Ejemplo 1

20 A 15,0 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 130 se añadieron 0,150 kg de aceite de compresor Energol RC-R 100 a temperatura ambiente y la mezcla se calentó a aproximadamente 100 °C en un mezclador Henschel tipo FM75 de 75 l y se mezcló durante aproximadamente 5 minutos, y después se realizó la adición de 1,32 kg de cera Tecero® 30332 y 1,32 kg de Sasobit® y toda la mezcla se siguió mezclando más o menos otros 25 15 minutos (velocidad de giro de la herramienta aproximadamente 780 rpm) y, a este respecto, se calentó a aproximadamente 200 °C. La temperatura se midió en el producto.

A continuación, el agente se descargó a través de una válvula y se cribó y pesó tras la refrigeración. El rendimiento del agente se calculó para todo el intervalo del tamaño de grano entre 1 y 6 mm (tabla 1).

Ejemplo 2

35 A 15,0 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 130 se añadieron 0,150 kg de aceite de compresor Energol RC-R 100, 1,32 kg de cera Tecero® 30332 y 1,32 kg de Sasobit® a temperatura ambiente. La mezcla se mezcló en un mezclador Henschel tipo FM75 de 75 l durante aproximadamente 15 minutos (velocidad de giro de la herramienta aproximadamente 780 rpm) y, a este respecto, se calentó a aproximadamente 200 °C. La temperatura se midió en el producto.

40 A continuación, el agente se descargó a través de una válvula y se cribó y pesó tras la refrigeración. El rendimiento del agente se calculó para todo el intervalo del tamaño de grano entre 1 y 6 mm (tabla 1).

Ejemplo 3

45 A 15,0 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 130 se añadieron 0,150 kg de aceite de compresor Energol RC-R 100, 1,32 kg de cera Tecero® 30332 y 1,32 kg de Sasobit® a temperatura ambiente y la mezcla se mezcló en un mezclador Henschel tipo FM75 de 75 l durante aproximadamente 35 minutos hasta aproximadamente 130 °C sin calefacción externa (velocidad de giro de la herramienta aproximadamente 780 rpm). La temperatura se midió en el producto.

50 A continuación, el agente se descargó a través de una válvula y se cribó y pesó tras la refrigeración. El rendimiento del agente se calculó para todo el intervalo del tamaño de grano entre 1 y 6 mm (tabla 1).

Ejemplo 4

55 A 15,0 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 130 se añadieron 0,150 kg de aceite de compresor Energol RC-R 100 a temperatura ambiente y la mezcla se calentó a aproximadamente 100 °C en un mezclador Henschel tipo FM75 de 75 l y se mezcló durante aproximadamente 5 minutos. Después se realizó la adición de 1,19 kg de cera Tecero® 30332 y 1,46 kg de Sasobit® y toda la mezcla se mezcló otros 15 minutos y, a este respecto, se calentó hasta aproximadamente 200 °C (velocidad de giro de la herramienta aproximadamente 780 60 rpm). La temperatura se midió en el producto.

A continuación, el agente se descargó a través de una válvula y se cribó y pesó tras la refrigeración. El rendimiento del agente se calculó para todo el intervalo del tamaño de grano entre 1 y 6 mm (tabla 1).

Ejemplo 5:

5 A 15,0 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 130 se añadieron 0,150 kg de aceite de compresor Energol RC-R 100, 1,19 kg de cera Tecero® 30332 y 1,46 kg de Sasobit® a temperatura ambiente y la mezcla se mezcló en un mezclador Henschel tipo FM75 de 75 l durante aproximadamente 15 minutos (velocidad de giro de la herramienta aproximadamente 780 rpm) y, a este respecto, se calentó hasta aproximadamente 200 °C. La temperatura se midió en el producto.

10 A continuación, el agente se descargó a través de una válvula y se cribó y pesó tras la refrigeración. El rendimiento del agente se calculó para todo el intervalo del tamaño de grano entre 1 y 6 mm (tabla 1).

15 En los ejemplos 1 a 5 se obtuvieron agentes de acuerdo con la invención con los rendimientos para la fracción granulométrica 1 - 6 mm por encima del 70 % con buenas propiedades de color. Colorimétricamente, las pruebas eran comparables al polvo Bayferrox® 130 (estándar 2001). Estos agentes presentan una muy buena estabilidad frente a la abrasión (= menor valor de abrasión) y propiedades ventajosas respecto a la tecnología del asfalto (tabla 1). Las propiedades respecto a la tecnología del asfalto medidas son buenos indicios de una resistencia suficiente del asfalto que se tintó con los agentes de acuerdo con la invención

Tabla 1: Ejemplos de acuerdo con la invención

Agente de acuerdo con	Rendimiento de la fracción de criba 1-6 mm	Valor de abrasión tras 5 min	Penetrabilidad por aguja a)	Contenido de huecos	Punto de reblandecimiento por anillo y bola b)	Dispersabilidad, medida a través de Δa^* c)
	% en peso	% en peso		% en vol.		Unidades CIELAB
Ejemplo 1	> 70	< 5	nd	nd	nd	$\pm 1,0$
Ejemplo 2	> 70	< 5	\leq	< 5	\geq	$\pm 1,0$
Ejemplo 3	> 70	< 5	nd	nd	nd	$\pm 1,0$
Ejemplo 4	> 70	< 5	nd	nd	nd	$\pm 1,0$
Ejemplo 5	> 70	< 5	\leq	< 5	\geq	$\pm 1,0$

nd => no determinado
a) \leq significa: penetrabilidad por aguja menor o igual en comparación con el asfalto no pigmentado,
b) \geq significa: punto de reblandecimiento por anillo y bola mayor o igual en comparación con el asfalto no pigmentado,
c) se midió la diferencia Δa^* (= delta a*) = valor a* (agente) menos valor a* (referencia) en el betún. Referencia: Bayferrox 130 estándar de polvo 2001

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

5 En este caso, se repitió el ejemplo 1 de la patente EP 0 567 882 B1 (preparación de un agente a través de granulación en plato). Se descubrió un desplazamiento de color Δa^* de -0,6 unidades CIELAB frente al polvo Bayferrox® 130 (estándar 2001). No obstante, los agentes solo presentan una estabilidad frente a la abrasión muy escasa (valor de abrasión tras 5 minutos de más del 20 % en peso).

REIVINDICACIONES

1. Agente en el que al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más, que contiene
- 5
- al menos un pigmento inorgánico, seleccionado del grupo de óxidos de hierro, hidróxidos de óxido de hierro, óxidos de cromo, dióxidos de titanio y/o pigmentos de fase mixta a base de óxidos de metal,
 - uno o varios aceites,
 - al menos una cera de Fischer-Tropsch con un punto de solidificación entre 50 y 140 °C y una penetrabilidad por aguja a 25 °C de hasta 1 mm, y al menos una segunda cera con un punto de solidificación entre 50 y 140 °C, no siendo esta cera una cera de Fischer-Tropsch ni una cera de poliolefina, ascendiendo la cantidad total de cera de Fischer-Tropsch y de segunda cera a del 10 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total del agente.
- 10
2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el porcentaje de cantidad de la cera de Fischer-Tropsch con respecto a la cantidad total de cera de Fischer-Tropsch y de segunda cera asciende a del 20 % en peso al 80 % en peso.
- 15
3. Agente de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la cantidad total de aceite o aceites asciende a del 0,1 al 5,0 % en peso con respecto a la cantidad total del agente.
- 20
4. Agente de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la segunda cera está seleccionada del grupo de ceras minerales, ceras montana, ceras vegetales y/o ceras animales.
- 25
5. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** o bien
- 30
- a) al menos un pigmento inorgánico se mezcla con uno o varios aceites y
 - b) la mezcla de la etapa a) se mezcla con una o varias ceras de Fischer-Tropsch y una o varias segundas ceras,
 - c) la mezcla de la etapa b) se mezcla adicionalmente a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras,
- o
- a') al menos un pigmento inorgánico se mezcla con la cera de Fischer-Tropsch y la segunda cera y
 - b') la mezcla de la etapa a') se mezcla con uno o varios aceites,
 - c') la mezcla de la etapa b') se mezcla adicionalmente a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras,
- 35
- o
- 40 al menos un pigmento inorgánico se mezcla simultáneamente con uno o varios aceites y con una o varias ceras de Fischer-Tropsch y una o varias segundas ceras, y la mezcla se mezcla adicionalmente a continuación a una temperatura por encima de los puntos de solidificación de las ceras de Fischer-Tropsch y de las segundas ceras.
- 45
6. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el agente producido se enfría hasta temperatura ambiente y a continuación se tamiza a un intervalo de tamaño de grano, de manera que al menos el 50 % en peso del agente presenta un tamaño de grano de 1 mm o más.
- 50
7. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado por que** las etapas a) o a') se llevan a cabo por debajo de los puntos de solidificación de la cera de Fischer-Tropsch y de la segunda cera.
- 55
8. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado por que** la mezcla se calienta hasta de 60 °C a 150 °C antes de las etapas b) o b').
- 60
9. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado por que** las etapas c) o c') se llevan a cabo a de 110 °C a 230 °C.
- 65
10. Procedimiento para la preparación de agentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado por que** tras la adición simultánea de aceite o aceites, cera de Fischer-Tropsch y segunda cera al pigmento inorgánico, la temperatura de la mezcla se aumenta hasta una temperatura de 110 °C a 230 °C.
11. Uso de agentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para la entintación de materiales de construcción, preferentemente asfalto, betún, mezclas bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán.
- 65
12. Procedimiento para la entintación de materiales de construcción, preferentemente asfalto, betún, mezclas

bituminosas, alquitrán y composiciones que contienen alquitrán que comprende mezclar el agente de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 con el material de construcción por encima de su punto de reblandecimiento.

- 5 13. Materiales de construcción, **caracterizado por que** están entintados con un agente de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4.