

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 769**

51 Int. Cl.:

C09C 1/24 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2007 PCT/EP2007/000496**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2007 WO07118523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2007 E 07700233 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2007832**

54 Título: **Combinación de pigmento negro-coadyuvante con fuerza colorante mejorada**

30 Prioridad:

10.04.2006 DE 102006017110

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

27.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, HOLGER;
KISCHKEWITZ, JÜRGEN y
BÜCHNER, GERALD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 665 769 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

Combinación de pigmento negro-coadyuvante con fuerza colorante mejorada

- 5 La presente invención se refiere a una combinación de pigmento negro-coadyuvante con una fuerza colorante relativa mejorada, a su fabricación y a su uso.

Los pigmentos inorgánicos se encuentran en muchos campos de la vida diaria. Se emplean, por ejemplo, para la coloración de materiales de construcción tales como hormigón y asfalto, pinturas de dispersión, barnices y plásticos. Aunque en el caso de los pigmentos coloreados inorgánicos es deseable un croma lo más alto posible y una fuerza colorante lo más alta posible, en los pigmentos negros inorgánicos se exigen otros requisitos. Dado que en el caso de los pigmentos negros se trata de los denominados pigmentos acromáticos, no es deseable un alto croma. Así, por ejemplo, el color de un pigmento negro de óxido de hierro a un valor a^* o valor b^* demasiado alto deriva a rojo o amarillo, de modo que el pigmento parece marrón. Es decir, en el caso de los pigmentos negros es desventajosa un alto croma. A pesar de ello, en el caso de los pigmentos negros es deseable una fuerza colorante lo más alta posible.

Para la coloración de piezas de hormigón, se utilizan en su mayor parte los pigmentos en estado de polvo. Tienen la ventaja de una buena dispersabilidad en forma molida. La distribución totalmente homogénea de dichos polvos de pigmento tiene lugar en una hormigonera en un tiempo corto, de hasta unos pocos minutos. La desventaja de este polvo fino consiste en que no presenta un buen comportamiento de flujo y a menudo se aglomera y aglutina durante el almacenamiento. La dosificación exacta se dificulta por ello. Una desventaja adicional de algunos polvos consiste en que tienden a polvos finos.

- 25 En el estado de la técnica se describen numerosos procedimientos con los que se mejorará la fuerza colorante de pigmentos inorgánicos para así obtener una impresión de color lo más óptima posible en el medio de aplicación.

Muy a menudo, los pigmentos se tratan posteriormente después de la propia síntesis. Uno de dichos tratamientos posteriores puede consistir, por ejemplo, en un tratamiento térmico a de 400 a 800 °C, tal como se describe en los documentos EP 0 396 885 B1 o EP 0 249 843 B1 para pigmentos negros de óxido de hierro. El tratamiento térmico tiene lugar en una atmósfera débilmente oxidante. Sin embargo, los ejemplos divulgados en el documento EP 0 396 885 B1 no llegan a ninguna conclusión sobre cómo se influye en los valores cromáticos y fuerza colorante por la propia etapa de tratamiento térmico. Además, el enfriamiento del pigmento tratado térmicamente se realiza bajo atmósfera de gas inerte. El documento EP 0 249 843 B1 describe por el contrario un tratamiento térmico a de 200 a 800 °C bajo una atmósfera no oxidante, preferentemente que contiene vapor de agua, durante un periodo de tiempo de 2 minutos a 5 horas. A este respecto, la fuerza colorante de los pigmentos negros de óxido de hierro comerciales puede aumentar hasta un 35 %. También el calentamiento o enfriamiento de los pigmentos debe realizarse bajo atmósfera de gas protector. Cuando se parte de pigmento de Fe_3O_4 secado, este procedimiento representa una etapa de procedimiento adicional extremadamente consumidora de energía. Incluso cuando el pigmento se utiliza en forma de torta de filtrado húmeda, este procedimiento consume mucha energía durante largos tiempos de residencia y por lo tanto ha de evitarse por motivos medioambientales y de protección climática.

Otro tipo de tratamiento posterior es un recubrimiento posterior de los pigmentos. Así, se describen en el documento DE 35 12 124 A1 pigmentos rojos de óxido de hierro con propiedades colorantes mejoradas, en los que el punto isoeléctrico de los pigmentos es mayor de 7, de manera especialmente preferente es mayor de 8. Los pigmentos descritos según estas enseñanzas deben presentar un recubrimiento que está compuesto por compuestos incoloros de uno o varios elementos del grupo de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn, o Ca. Para el recubrimiento, son adecuados compuestos poco solubles de Mg, Ca, Al y/o Zn que se aplican mediante pulverización, molido y/o precipitación en fase acuosa sobre el pigmento. El procedimiento conduce a pigmentos rojos de óxido de hierro que presentan en sistemas de barniz una saturación cromática claramente mejorada, sin embargo el procedimiento para la fabricación de estos pigmentos rojos de óxido de hierro es complicado y requiere la vigilancia constante del punto isoeléctrico. Además, el recubrimiento causa una clara reducción de la fuerza colorante. En el documento DE 36 32 913 A1, se extiende este procedimiento también a otros pigmentos coloreados de óxido de hierro, entre otros negro de óxido de hierro. Las desventajas del procedimiento siguen siendo sin embargo las mismas.

Los documentos EP 0 634 991 B1 o US 5.401.313 A1 describen partículas de superficie modificada así como un procedimiento para su fabricación. Las partículas allí divulgadas son similares a las de los documentos DE 35 12 124 A1 o DE 36 32 913 A1. Se diferencian solo por un segundo recubrimiento con al menos un agente potenciador de la dispersión. Como tales, se citan, por ejemplo, sulfonatos de lignina y poliácridatos. Básicamente, la fabricación de dichas partículas sigue siendo un proceso multietapa y por tanto todavía extenso. En un ejemplo, se divulga también un pigmento de negro de óxido de hierro tratado posteriormente que se emplea para colorear un sistema de cemento. La fuerza colorante de este pigmento de óxido de hierro tratado posteriormente se midió frente a una referencia no especificada detalladamente, de modo que no pueden hacerse afirmaciones concretas sobre el cambio de fuerza colorante como consecuencia del segundo recubrimiento.

65

La tendencia a formación de polvo y la mala dosificabilidad de los pigmentos fuerzan actualmente a menudo a que estos polvos se granulen antes de su uso. Sin embargo, a menudo desaparece a este respecto también una parte de la dispersabilidad, ya que habitualmente se refuerza la estabilidad de los granulados mediante aglutinantes para la mejora de las propiedades de transporte. Por lo tanto, los granulados en las preparaciones de hormigón se dispersan peor. A los tiempos de mezclado normales, habitualmente cortos, de la industria de la construcción, aparecen sobre la superficie del hormigón puntos, bandas o nidos coloreados como consecuencia de una mala distribución del pigmento. La fuerza colorante contenida en el pigmento no puede desarrollarse, de modo que para la misma intensidad cromática de la pieza de hormigón deben emplearse mayores cantidades de pigmento. A pesar de las ventajas descritas de los granulados de pigmento, la industria de los materiales de construcción ha persistido en gran medida en el uso de polvos de pigmento secados.

En el estado de la técnica se han descrito muchísimos granulados de pigmento o procedimientos para la fabricación de granulados de pigmento que son adecuados para la coloración de hormigón. Así, el documento DE 36 19 363 A1 describe un procedimiento para la coloración de hormigón en el que se emplean como colorante granulados de pigmento que están compuestos por uno o varios pigmentos y uno o varios aglutinantes potenciadores de la dispersabilidad de los pigmentos en hormigón. Como aglutinantes que actúan como coadyuvantes de dispersión en hormigón se citan compuestos orgánicos, entre otros sulfonato de lignina. El efecto colorante de estos granulados en el hormigón es comparable con los polvos de pigmento en todos los ejemplos divulgados, en cualquier caso no significativamente mejor. Es desventajoso en el procedimiento descrito que el aglutinante potenciador de la dispersión en mezclas de hormigón actúa como plastificante. Influye en la relación de agua-cemento y actúa sobre la consistencia del hormigón.

También con aglutinantes no potenciadores de la dispersión pueden producirse granulados de pigmento, que poseen un efecto colorante aceptable en la incorporación a hormigón. El documento WO 01/74735 A1 describe un procedimiento para la fabricación de granulados de pigmento a partir de una suspensión líquida que se seca. La suspensión líquida contiene al menos un pigmento y un aglutinante, siendo el aglutinante un compuesto orgánico que después del secado o durante el secado forma una película insoluble mediante reacción química, en la que la película no posee un efecto potenciador de la dispersión en el hormigón. Los granulados producidos se comparan en la incorporación a hormigón principalmente con otros granulados que se han producido según las enseñanzas del documento DE 36 19 363 A1 y que contienen aglutinantes potenciadores de la dispersión. A este respecto, no se han detectado diferencias significativas en el comportamiento de coloración.

El documento US 6.758.893 B2 describe un procedimiento para la fabricación de granulados de extrusión. En el ejemplo individual divulgado, se utilizan granulados amarillos de óxido de hierro para la coloración de un sistema de cemento. Aunque el objetivo de la invención era producir granulados rápidamente dispersables, una muestra de cemento coloreada con granulado amarillo de óxido de hierro es ciertamente más amarilla, pero también de color esencialmente más apagado, que una muestra de cemento coloreada con un polvo de partida amarillo de óxido de hierro. A partir de los valores ΔL^* publicados, puede concluirse que los granulados de extrusión son de un color aproximadamente del 10 % al 15 % más apagado que el polvo de partida amarillo de óxido de hierro. El procedimiento divulgado proporciona por tanto solo granulados de color apagado.

El documento US 5.853.476 A1 o EP 1 027 302 B1 describen un procedimiento para la coloración de un sistema de tipo cemento con granulados de pigmento inorgánicos compactados, en el que el efecto colorante de los granulados inorgánicos compactados en el sistema de tipo cemento supera al patrón en polvo. Aunque en dos ejemplos se describe una medición del color en el sistema de cemento en la que se detecta el efecto colorante de los granulados de pigmento inorgánicos compactados y del patrón en polvo con la ayuda de un dispositivo de medida del color, no se divulgan datos de los valores cromáticos y fuerza colorante. En ambos ejemplos divulgados, se describen únicamente evaluaciones visuales de las probetas producidas. Las probetas coloreadas con los granulados de pigmento inorgánicos compactados se describen frente al patrón de polvo en el caso de un granulado rojo de óxido de hierro compactado como "más rojo y más claro", o en el caso de un granulado amarillo de óxido de hierro compactado, como "más amarillo y más claro". Estos granulados de pigmento son de color más apagado que el polvo de partida según los propios datos ("más claro"). Es además desventajoso en el procedimiento de fabricación descrito para los granulados de pigmento inorgánicos compactados el porcentaje relativamente alto de agente dispersante de más de un 3 % en peso con respecto a pigmento, que funciona simultáneamente como aglutinante. Como agente dispersante, se utiliza preferentemente sulfonato de lignina. Este actúa sin embargo en mezclas de hormigón como condensador, influye en la relación de agua-cemento y actúa sobre la consistencia del hormigón.

En el documento DE 198 11 553 A1, se divulga un procedimiento para la fabricación de granulados de negro de humo en el que los negros de humo se compactan una o varias veces con coadyuvantes y se trituran hasta granulados. Según el procedimiento descrito, se obtienen granulados no solo bien fluidos sino que la fuerza colorante relativa de estos granulados en el hormigón es mayor que la que cabría esperar debido a la cantidad de material de partida utilizado en forma de polvo. Como causa de esta apariencia, se supone el molido del negro de humo y la "rotura" de las estructuras del negro de humo en la compactación múltiple. Este procedimiento presenta como desventaja que es técnicamente exigente por las dos o más compactaciones. Además, se aplican muy altas cargas lineales en las compactaciones que requieren parcialmente una precompresión, ya que los negros de humo presentan generalmente una densidad aparente muy baja. Es también desventajosa en este procedimiento la alta

cantidad de coadyuvantes que es necesaria para generar granulados suficientemente estables. En los ejemplos divulgados, se añade hasta un 12,5 % en peso de coadyuvantes.

5 El documento DE 195 48 418 A1 describe un procedimiento de tratamiento térmico posterior para granulados negros de óxido de hierro en el que se trata térmicamente el granulado de óxido de hierro a temperaturas de 80 a 650 °C en atmósfera ligeramente reductora, inerte o ligeramente oxidante. El granulado se produjo anteriormente mediante atomización o nebulización usando fosfatos, silicatos o sulfatos solubles como aglutinante. El tratamiento térmico en condiciones inertes (atmósfera de nitrógeno) conduce también en el caso de los granulados a una fuerza colorante elevada en la incorporación a una mezcla de techado de hormigón humedecida. Este procedimiento de tratamiento 10 térmico posterior presenta la misma desventaja que ya se ha descrito anteriormente en los polvos de pigmento: la etapa de tratamiento térmico posterior es extremadamente consumidora de energía. En primer lugar, la suspensión de pigmento debe granularse mediante la evaporación del agua, a continuación sigue una segunda etapa de procedimiento a temperaturas muy altas. Este procedimiento es muy consumidor de energía y por tanto a evitar por razones medioambientales y de protección climática. El documento EP1293543A divulga preparaciones de negro de humo de pigmento en forma de perla que se obtienen mediante mezclado de negro de humo y un 2-20 % de un reticulante y posterior secado. El granulado se usa para la coloración de hormigón o cemento. El documento EP0860476A2 divulga granulados de pigmentos con coadyuvantes para su uso para la coloración de materiales de construcción añadiéndose a los materiales de construcción del 0,1 al 10 % en peso de granulado con respecto al cemento.

20 Es por lo tanto objetivo de la presente invención poner a disposición una combinación de pigmento negro-coadyuvante que presente una fuerza colorante relativa mejorada en el medio de aplicación, y que pueda producirse mediante un procedimiento sencillo en una etapa usando coadyuvantes orgánicos comerciales. A este respecto, el o los coadyuvantes añadidos no deben conducir a ningún cromatismo elevado significativo de la combinación de pigmento negro-coadyuvante con respecto al pigmento negro no tratado.

25 Este objetivo se consigue mediante una combinación de pigmento negro-coadyuvante que contiene uno o varios pigmentos negros inorgánicos y uno o varios coadyuvantes orgánicos, tal como se define en la reivindicación 1, presentando la combinación de pigmento negro-coadyuvante presenta una fuerza colorante relativa de ≥ 110 %, en particular ≥ 112 %, con respecto al pigmento negro empleado, de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción.

30 Los procedimientos para la medición de los valores cromáticos, así como para el cálculo de la fuerza colorante relativa, se indican en los ejemplos.

35 La combinación de pigmento negro-coadyuvante emplea como pigmentos negros inorgánicos preferentemente pigmentos negros de óxido de hierro, de óxidos mixtos de hierro-manganeso, de fases mixtas de espinela, o mezclas de los mismos. Son ejemplos de pigmentos negros de óxido de hierro pigmentos de magnetita (Fe_3O_4). Los óxidos mixtos de hierro-manganeso ($\text{Mn,Fe}_2\text{O}_3$) se conocen también con los nombres de negros de hierro-manganeso. En el caso de los pigmentos de fases mixtas de espinela, se trata generalmente de espinela de cobre-cromo CuCr_2O_4 , en la que puede sustituirse también partes del cromo por hierro, por ejemplo de manera correspondiente a la composición $\text{Cu}(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_4$. Sin embargo, partes del cromo puede sustituirse también por manganeso, de manera correspondiente a la composición $\text{Cu}(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_4$. Todos estos compuestos son conocidos con los nombres de negros de espinela.

40 La combinación de pigmento negro-coadyuvante emplea como coadyuvante orgánico poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente hidrolizados, poli(acetatos de vinilo) o polímeros mixtos con acetato de vinilo tales como, por ejemplo, la serie Vinnapas® de la empresa Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, sulfatos, sulfonatos, fosfatos y fosfonatos de alquilo en forma de sus sales de metal alcalino, o mezclas de los mismos. Los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados se consideran teóricamente como un polímero mixto de alcohol vinílico con acetato de vinilo.

45 En el caso de la combinación de pigmento negro-coadyuvante, se añaden preferentemente los coadyuvantes orgánicos en una cantidad del 0,01 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, calculado en cada caso como principio activo, con respecto al/a los pigmento(s) negro(s) inorgánico(s). Dado que los coadyuvantes orgánicos a menudo no se emplean como sólido sino en forma de soluciones, suspensiones o emulsiones, se entiende que los datos anteriores se refieren al principio activo.

50 La combinación de pigmento negro-coadyuvante contiene preferentemente otros coadyuvantes potenciadores de la procesabilidad. Como otros coadyuvantes potenciadores de la procesabilidad en el sentido de esta invención, son válidos también emulsionantes, humectantes, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de flujo, coadyuvantes de degradación o aglutinantes de granulado.

55 La combinación de pigmento negro-coadyuvante presenta preferentemente un contenido de agua residual inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso. Este puede alcanzarse dado el caso mediante un secado posterior. El método para la determinación del contenido de agua residual se da en los ejemplos.

- La combinación de pigmento negro-coadyuvante se encuentra preferentemente en forma de granulado. Por "granulado" se entiende en el contexto de la invención cualquier material cuyo tamaño medio de grano se haya aumentado mediante una etapa de tratamiento en comparación con los materiales de partida. "Granulado" comprende por lo tanto no solo granulados de pulverización y granulados de compactación, sino también por ejemplo productos de un tratamiento humedecido o húmedo con posterior trituración, y productos de etapas de procesamiento secas o esencialmente secas, por ejemplo, granulados producidos en seco, briquetas y similares.
- La combinación de pigmento-coadyuvante se encuentra preferentemente como granulado en perla. Los granulados en perla pueden obtenerse, por ejemplo, mediante granulación por pulverización (secado por pulverización por discos o toberas) en procedimientos de corriente paralela o a contracorriente.
- Al menos un 85 % de la combinación de pigmento-coadyuvante granulada presenta preferentemente un tamaño de partícula entre 60 pm y 3.000 pm, preferentemente entre 80 pm y 1.500 pm.
- La combinación de pigmento-coadyuvante contiene de manera preferente adicionalmente conservantes, antiespumantes, agentes de retención, modificadores de la reología, reductores de la sedimentación y/o sustancias aromáticas.
- La invención comprende también un procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento-coadyuvante caracterizado porque se mezclan uno o varios pigmentos negros inorgánicos con uno o varios coadyuvantes orgánicos y la mezcla dado el caso se seca y/o se muele.
- Es una ventaja del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención que no es necesaria la precipitación de una sustancia por tratamiento posterior o incluso un procedimiento de síntesis multietapa para el tratamiento posterior en la fabricación de la combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la invención.
- Se describe en la bibliografía la fabricación de pigmentos negros de óxido de hierro. Son accesibles mediante muchos procedimientos. Los pigmentos negros de óxido de hierro se producen a escala industrial principalmente según dos procedimientos ("Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", quinta edición completamente revisada, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, vol. A20, página 297 (1996): el procedimiento de precipitación en el que se hacen precipitar soluciones de sal de hierro (II) con conducción de aire a aproximadamente 90 °C cerca del punto neutro con álcalis hasta que se alcanza la relación deseada de Fe(III)/Fe(II), y el procedimiento de Laux, en el que se reduce el nitrobenzoceno con hierro metálico hasta anilina, y que puede controlarse de modo que se formen pigmentos negros de óxido de hierro.
- La fabricación de óxidos mixtos de hierro-manganeso y pigmentos de fases mixtas de espinela se describe en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición completamente revisada, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, vol. A20, páginas 309 y siguientes (1996).
- La fabricación de la combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo la invención puede tener lugar a partir de pigmento seco o también en fase humedecida (suspensión o pasta).
- En el primer caso, se mezclan uno o varios pigmentos negros con uno o varios coadyuvantes orgánicos y se muele dado el caso la mezcla. Para el mezclado de pigmento y coadyuvante pueden emplearse todos los mezcladores conocidos por el experto en la materia. En función del equipo de mezclado usado, puede ser conveniente en este enfoque según las circunstancias acoplar posteriormente un molino para obtener una combinación de pigmento negro-coadyuvante completa y homogénea.
- El o los pigmentos negros inorgánicos presentes en suspensión o pastas se mezclan preferentemente con uno o varios coadyuvantes orgánicos, se secan y dado el caso se muelen. En el caso de la fabricación por fase humedecida (suspensión o pasta), puede añadirse el o los coadyuvantes después de la propia síntesis de pigmento en casi cualquier etapa de procedimiento de pre- y postprocesamiento del pigmento hasta el envasado acabado, por ejemplo, después de filtración y lavado del pigmento y antes de su secado.
- La suspensión de pigmento negro o pasta es preferentemente una suspensión procedente del proceso de fabricación de pigmento. La adición del coadyuvante en la fase humedecida es especialmente preferente, dado que en la suspensión es posible la adición y el mezclado del o de los coadyuvante(s) sin problemas.
- La suspensión de pigmento negro es preferentemente una nueva dispersión de partículas aglomeradas. Es concebible también la nueva dispersión de partículas ya aglomeradas para, a partir de polvo de pigmento, producir de manera dirigida una suspensión de pigmento para la reacción con el o los coadyuvante(s) orgánico(s). A continuación, tiene lugar un secado. Para la etapa de secado, están a disposición del experto en la materia una serie de equipos. Se citan en este punto solo secadores de canal, de cinta, por etapas, de rodillo, de tambor, de tubo, de palas o también secadores de cámara de rejilla de funcionamiento discontinuo. El secado se realiza preferentemente mediante secado por pulverización o secado en lecho fluidizado. Preferentemente se emplean secadores por pulverización (secador por atomización) que trabajan con discos o toberas de pulverización en procedimientos de

corriente paralela o a contracorriente.

En función del equipo de secado elegido, puede ser necesario adjuntar una etapa de molienda. Antes o después de la molienda, puede llevarse a cabo otra etapa de tratamiento térmico adicional.

5 No es esencial para la invención si la combinación de pigmento negro y coadyuvante se encuentra en forma de polvo o en forma granulada. Cuando la combinación de pigmento negro-coadyuvante se debe producir en forma granulada, son adecuados para ello los procedimientos corrientes. Según el estado de la técnica, se tienen en cuenta como procedimientos de fabricación para granulados de pigmento granulación por pulverización (secado por pulverización por discos o toberas) en procedimientos de corriente paralela o a contracorriente, peletización (mezclador, granulador en lecho fluidificado, platos o tambor), procedimiento de compactación o extrusión. Naturalmente, son también concebibles combinaciones de estos procedimientos de granulación. La elección del procedimiento de granulación adecuado depende, entre otras cosas, de si el coadyuvante se ha añadido ya en la fase humedecida (suspensión o pasta) o a pigmento negro ya secado. En el primer caso, se proporcionan los procedimientos de secado por pulverización o extrusión, en el segundo caso el procedimiento de compactación.

15 La combinación de pigmento negro-coadyuvante se somete preferentemente en estado secado y dado el caso molido a continuación a otro proceso de granulación.

20 La invención abarca también el uso de la combinación de pigmento negro-coadyuvante para la coloración de material de construcción unidos por cal y/o cemento, preferentemente hormigón, mortero de cemento, revoque y arenisca calcárea o también para la coloración de asfalto. Sin embargo, en principio, la combinación de pigmento-coadyuvante producido de acuerdo con la invención es también adecuada para la coloración de barnices, pinturas de dispersión y plásticos.

25 La combinación de pigmento negro-coadyuvante se mezcla preferentemente con los materiales de construcción en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, con respecto al cemento, o en el caso del asfalto, con respecto al material de mezcla total.

30 La combinación de pigmento negro-coadyuvante se suspende preferentemente en primer lugar en agua y se mezcla a continuación con los materiales de construcción.

35 El objetivo de la invención de la presente invención resulta no solo del objetivo de las reivindicaciones individuales, sino también de la combinación de las reivindicaciones individuales entre sí. Lo mismo es válido para todos los parámetros divulgados en la descripción y cualquiera de sus combinaciones.

40 Mediante los siguientes ejemplos se explica con mayor detalle la invención, sin que deba provocarse por ello una limitación de la invención. Los datos de cantidades dados en % en peso se refieren en cada caso al pigmento empleado.

40 Ejemplos

I. Descripción de los métodos de medición usados

45 I.1 Ensayo cromático de materiales de construcción

Se realizó el ensayo de los valores cromáticos en materiales de construcción en mortero de cemento mediante la medición colorimétrica de prismas producidos con cemento blanco con los siguientes datos (según la norma DIN EN 12878: 2005, cap. 5.12):

50 Relación de cemento-arena de cuarzo 1:4, valor de agua-cemento 0,35, índice de pigmentación 1,2 % con respecto al cemento, mezclador usado de RK Toni Technik, Berlín, con recipiente de mezclado de 5 l, modelo 1551, velocidad de rotación 140 rpm, preparación: 1200 g de arena de cuarzo de 0,1 a 1 mm, 600 g de arena de cuarzo de 1 a 2 mm, 200 g de caliza molida (< 5 % de residuo de tamizado de tamiz de 90 µm), 500 g de cemento blanco. Se disponen previamente las fracciones de arena de cuarzo y la caliza molida en el contenedor de mezclado. A continuación, se añade el pigmento y se premezcla durante 10 s (posición 1 del mezclador: lenta). Se añade a esta mezcla entonces el agua, teniendo cuidado de que se incorpore en medio de la mezcla. Después de escurrir, se añade el cemento y se mezcla (posición 1 del mezclador: lenta). Después de 100 s de tiempo de mezclado, se extrae una muestra (600 g) y se produce a partir de ella una probeta (10 x 10 x 2,5 cm) a presión (presión de extrusión de 114 kN durante 2 s). Endurecimiento de las probetas hasta una pieza acabada: 24 horas a 30 °C y 95 % de humedad relativa del aire con posterior secado de 4 horas a 60 °C. Medición de los datos cromáticos mediante Dataflash 2000 Datacolor International, 4 puntos de medición por pieza (geometría de medición d/8°, tipo de luz C/2° con inclusión de brillo). Se comparan los valores medios obtenidos con los valores de una muestra de referencia (referencia). Se evalúa la diferencia de croma ΔC_{ab}^* y la fuerza colorante relativa (muestra de referencia = 100 %) (norma DIN 5033, norma DIN 6174). En caso de que la muestra de referencia presente un valor cromático normal (claridad) $Y < 10$, correspondiente a un valor L^* absoluto $< 37,84$, calculado

de acuerdo con la fórmula

$$L^* = 116 \cdot (Y/100)^{1/3} - 16,$$

5 entonces se desechan las probetas producidas y se modifican las instrucciones del ensayo cromático de material de construcción a ese respecto para que el índice de pigmentación del 0,6 % con respecto al cemento, se divida entre dos.

10 En el sentido de esta solicitud, se usan las siguientes abreviaturas colorimétricas y cálculos, tal como son conocidos por el sistema CIELAB:

- a^* corresponde al eje rojo-verde con $\Delta a^* = a^* (\text{muestra}) - a^* (\text{referencia})$
- b^* corresponde al eje amarillo-azul con $\Delta b^* = b^* (\text{muestra}) - b^* (\text{referencia})$
- C_{ab}^* corresponde al croma, en el que $(C_{ab}^*)^2 = (a^*)^2 + (b^*)^2$
- 15 • ΔC_{ab}^* corresponde a la diferencia de croma, con $\Delta C_{ab}^* = C_{ab}^* (\text{muestra}) - C_{ab}^* (\text{referencia})$
- L^* corresponde a la claridad con $\Delta L^* = L^* (\text{muestra}) - L^* (\text{referencia})$
- ΔE_{ab}^* corresponde a la diferencia de color total, en el que $(\Delta E_{ab}^*)^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2$.

20 I.2 Fuerza colorante relativa

Para la fuerza colorante relativa en % son válidas las siguientes ecuaciones:

$$\text{Fuerza colorante relativa en \%} = \frac{(K/S)_{\text{muestra}}}{(K/S)_{\text{referencia}}} \cdot 100$$

$$25 \quad K/S = \frac{(1 - \beta^*)^2}{2 \cdot \beta^*}$$

$$\beta^* = \frac{Y/100 - r_0}{1 - r_0 - r_2 \cdot (1 - Y/100)},$$

30 donde $r_0 = 0,04$ y $r_2 = 0,6$ e Y es el valor cromático normal (claridad).

El cálculo se realiza según la norma DIN 53 234.

I.3 Densidad relativa

35 La densidad relativa en el producto acabado sin tratamiento adicional del producto se determina mediante la relación de masa y volumen.

I.4 Humedad residual

40 La humedad residual se determinó mediante secado suave de la combinación de pigmento-coadyuvante hasta peso constante.

I.6 Comportamiento de solidificación

45 El comportamiento de solidificación se determinó según la norma DIN EN 196-3. A este respecto, se comparan entre sí el inicio de solidificación y el final de solidificación de una pasta de cemento con y sin pigmentación, debiendo ser las desviaciones menores que las especificadas en la norma EN 12878.

I.7 Resistencia a la compresión

50 La resistencia a la compresión se determinó según la norma DIN EN 196-1. Se somete a ensayo a este respecto la resistencia a la compresión de mortero de cemento pigmentado en comparación con una muestra no pigmentada, debiendo ser las desviaciones menores que las especificadas en la norma EN 12878 "Pigmente zum Einfarben von kalk- und/oder zementgebundenen Baustoffen" (máximo -8 % para hormigón armado).

55 II. Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Se mezclaron intensivamente 3 kg de negro de óxido de hierro Bayferrox® 360 (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) en un mezclador con

- a) 2,5 % en peso de TINT 317 neomere® (producto comercial de Chryso, SAS) o
- b) 3,0 % en peso de TINT 308 neomere® y 3,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular

5 y a continuación se homogeneizaron mediante un molino Bauermeister con un tamiz de 3 mm. Se incorporaron los productos obtenidos tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se colorearon homogéneamente las piezas producidas y proporcionaron en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 129 % o el 135 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida Bayferrox® 360 sin aditivos, que se había molido igualmente mediante el molino Bauermeister con tamiz de 3 mm. Las combinaciones de pigmento negro-coadyuvante son por tanto de colores esencialmente más vivos que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

15 III. Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Se suspendieron 40 kg de Bayferrox® 360 en 26,7 kg de agua y con

- a) 1,5 % en peso de una solución acuosa al 40 % de poliacrilato de sodio y 2,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular, o
- b) 1,5 % en peso de TINT 317 neomere® y 2,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular.

25 Las suspensiones presentaban un contenido de sólidos de un 59 % o 57 % y un valor de pH de 9,1 o 8,8 y se secaron en un secador de pulverización por toberas. Los granulados obtenidos son fluidos y se incorporaron tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se colorearon homogéneamente las piezas producidas y proporcionaron en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 120 % o el 127 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida Bayferrox® 360 sin aditivos. Las combinaciones de pigmento negro-coadyuvante son de colores esencialmente más vivos que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

35 IV. Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Se suspendieron 40 kg de Bayferrox® 360 en 26,7 kg de agua y con 2,5 % en peso de una solución acuosa al 40 % de poliacrilato de sodio. La suspensión presentaba un contenido de sólidos de un 59 % y un valor de pH de 8,6, y se secó en un secador de pulverización por toberas. El granulado obtenido es fluido y se incorporó tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se coloreó homogéneamente la pieza producida y proporcionó en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 99 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida Bayferrox® 360 sin aditivos. El granulado comparativo es de color igual de vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

45 V. Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Se suspendieron 25 kg de Bayferrox® 360 en 21,2 kg de agua y con 3,77 % en peso de sulfonato de amonio-lignina. La suspensión presentaba un contenido de sólidos de un 54,0 % y un valor de pH de 5,3 y se secó en un secador de pulverización por toberas. El granulado obtenido es fluido y se incorporó tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se coloreó homogéneamente la pieza producida y proporcionó en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 105 %. Como referencia, sirvió el cuerpo de moldeo igualmente coloreado homogéneamente de material de partida Bayferrox® 360 sin aditivos. El granulado comparativo es de color solo insignificamente más vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

55 VI. Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

Se mezclaron intensivamente en un mezclador 3 kg de óxido mixto de hierro-manganeso Bayferrox® 303T (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) en un mezclador con 1,5 % en peso de TINT 305 neomere® y 1,5 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular, y a continuación se homogeneizaron con un molino Bauermeister con tamiz de 3 mm. Se incorporó el producto obtenido como anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se coloreó homogéneamente la pieza producida y proporcionó en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 112 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida Bayferrox® 303T sin aditivos, que se había molido igualmente en molino Bauermeister con tamiz de 3 mm. La combinación de pigmento negro-coadyuvante es por tanto de color esencialmente más vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

VII. Ejemplo 6

Se suspendieron 25 kg de óxido mixto de hierro-manganeso Bayferrox® 303T en 18,5 kg de agua y con 3,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular. La suspensión presentaba un contenido de sólidos de un 55 % y un valor de pH de 8,2 y se secó en un secador de pulverización por toberas. El granulado obtenido es fluido y se incorporó tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se coloreó homogéneamente la pieza producida y proporcionó en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 123 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida Bayferrox® 303T sin aditivos. La combinación de pigmento negro-coadyuvante es por tanto de color esencialmente más vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

VIII. Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

Se mezclaron intensivamente 2 kg de negro Heucodur® 963 de espinela de cobre-cromo (producto comercial de Heubach GmbH) en un mezclador con

- a) 2,5 % en peso de TINT 317 neomere® o
- b) 2,5 % en peso de TINT 305 neomere®

y a continuación se homogeneizaron en un molino Bauermeister con tamiz de 3 mm. Se incorporaron los productos obtenidos tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se colorearon homogéneamente las piezas producidas y proporcionaron en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 142 % o el 135 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida negro Heucodur® 963 sin aditivos, que se había molido igualmente en un molino Bauermeister con tamiz de 3 mm. Las combinaciones de pigmento negro-coadyuvante son por tanto de color esencialmente más vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

IX. Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

Se suspendieron 20 kg de negro Heucodur® de espinela de cobre-cromo en 20 kg de agua y con

- a) 1,5 % en peso de TINT 317 neomere® y 2,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular,
- b) 1,5 % en peso de TINT 305 neomere® y 2,0 % en peso de una solución acuosa al 20 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con mayor peso molecular

Las suspensiones mostraban un contenido de sólidos de un 50 % y un valor de pH de 6,9 o 5,5 y se secaron con un secador de pulverización por toberas. Los granulados obtenidos son fluidos y se incorporaron tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se colorearon homogéneamente las piezas producidas y proporcionaron en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 134 % o el 126 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de material de partida negro Heucodur® 963 sin aditivos. Las combinaciones de pigmento negro-coadyuvante son de color esencialmente más vivo que el material de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

X. Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

Se mezclaron intensivamente 1,8 kg de Bayferrox® 360 y 0,2 kg de pigmento de carbono (negro de humo) Corax® N 660 (producto comercial de Degussa AG) en un mezclador. Después se añadieron

- a) 5,0% en peso de una solución acuosa al 20 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de mayor peso molecular o
- b) 2,0 % en peso de neomere® TINT 308 y 2,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular

y se mezcló intensivamente de nuevo. Se incorporaron los productos obtenidos tal como se describe anteriormente de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción con 100 s de tiempo de mezclado. Se colorearon homogéneamente las piezas producidas y proporcionaron en la medición cromática una fuerza colorante relativa del 131 % o el 140 %. Como referencia, sirvió la pieza igualmente coloreada homogéneamente de mezcla Bayferrox® 360/Corax® N 660 sin aditivos. Las combinaciones de pigmento negro-coadyuvante son por tanto de color esencialmente más vivo que la mezcla de partida. Se resumen detalles adicionales en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1a	1b	2a	2b	3 (EC)	4 (EC)	5	6	7a	7b	8a	8b	9a	9b
Δa^*	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Δb^*	-0,2	0,6	0,2	0,4	0,0	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,6	0,4
ΔL^*	-2,6	-3,1	-2,0	-2,5	0,4	-0,5	-1,3	-2,4	-4,0	-3,6	-3,3	-2,6	-2,6	-3,3
ΔCab^*	0,1	-0,1	-0,1	-0,2	0,0	-0,3	-0,1	0,0	-0,3	-0,1	-0,2	-0,2	-0,4	-0,3
ΔEab^*	2,6	3,1	2,0	2,6	0,4	0,6	1,3	2,4	4,0	3,6	3,3	2,6	2,7	3,3
Fuerza colorante relativa (%)	129	135	121	127	97	105	112	123	142	137	134	126	131	140
Densidad aparente (g/cm ³)	0,53	0,56	1,35	1,42	1,46	1,04	0,64	1,12	0,66	0,63	0,95	0,92	0,46	0,46
Humedad residual (% en peso)	0,4	1,7	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	1,4	0,9
Comportamiento de solidificación	satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio	no satisfactorio	satisfactorio							
Resistencia a la compresión	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	no satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio	n.d.	n.d.	satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio
Valor de pH (suspensión)	---	---	9,0	8,8	8,6	5,3	---	8,2	---	---	6,9	5,5	---	---

"n.d." en la Tabla significa "no determinado".

REIVINDICACIONES

1. Combinación de pigmento negro-coadyuvante que se compone esencialmente de uno o varios pigmentos negros inorgánicos del grupo que consiste en pigmentos de óxido de hierro, de óxidos mixtos de hierro-manganeso o de fases mixtas de espinela y uno o varios coadyuvantes orgánicos, presentando la combinación de pigmento negro-coadyuvante una fuerza colorante relativa de ≥ 110 %, en particular ≥ 112 %, con respecto al pigmento negro empleado, de acuerdo con el ensayo cromático de materiales de construcción, **caracterizada por que** se emplean coadyuvantes orgánicos del grupo que consiste en poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente hidrolizados, poli(acetatos de vinilo) o polímeros mixtos con acetato de vinilo, sulfatos, sulfonatos, fosfatos y fosfonatos de alquilo, en forma de sus sales de metal alcalino, o mezclas de los mismos.
2. Combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** los coadyuvantes orgánicos se añaden en una cantidad del 0,01 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso, calculada en cada caso como principio activo con respecto al/a los pigmento(s) negro(s) inorgánico(s).
3. Combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante presenta un contenido de agua residual inferior al 5 % en peso, en particular inferior al 3 % en peso.
4. Combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante se encuentra en forma de granulado.
5. Combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante se encuentra como granulado en perla.
6. Combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizada por que** al menos el 85 % de la combinación de pigmento negro-coadyuvante granulada presenta un tamaño de partícula entre 60 μm y 3000 μm , en particular entre 80 μm y 1500 μm .
7. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se mezclan uno o varios pigmentos negros inorgánicos con uno o varios coadyuvantes orgánicos y, dado el caso, la mezcla se seca y/o se muele.
8. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se mezclan uno o varios pigmentos negros inorgánicos en suspensión o como pasta con uno o varios coadyuvantes orgánicos, se secan y, dado el caso, se muelen.
9. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la suspensión de pigmento es una suspensión o una pasta procedentes del proceso de fabricación de pigmento.
10. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la suspensión de pigmento es una nueva dispersión de partículas aglomeradas.
11. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el secado tiene lugar mediante secado por pulverización o secado en lecho fluidizado.
12. Procedimiento para la fabricación de una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante en estado seco y, dado el caso, molido se somete a continuación también a un proceso de granulación.
13. Uso de la combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 o de la combinación de pigmento negro-coadyuvante fabricada según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 12 para la coloración de materiales de construcción unidos por cal y/o cemento, tales como preferentemente hormigón, mortero de cemento, revoque y arenisca calcárea o también para la coloración de asfalto.
14. Procedimiento para la coloración de materiales de construcción con una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante se mezcla con los materiales de construcción en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, con respecto al cemento o en el caso del asfalto con respecto al material de mezcla total.

15. Procedimiento para la coloración de materiales de construcción con una combinación de pigmento negro-coadyuvante de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** la combinación de pigmento negro-coadyuvante se suspende en primer lugar en agua y a continuación se mezcla con los materiales de construcción.