

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 116**

51 Int. Cl.:

C09C 1/24 (2006.01)

C09C 1/34 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2006 E 06014867 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 1754755**

54 Título: **Combinación de pigmentos y coadyuvantes con propiedades de color mejoradas**

30 Prioridad:

27.07.2005 DE 102005035708

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

16.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, HOLGER, DR.;
KISCHKEWITZ, JÜRGEN, DR. y
BÜCHNER, GERALD, DIPL.-ING.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 116 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 pigmentos y coadyuvantes con propiedades de color mejoradas

5 La presente invención se refiere a una combinación de pigmentos y coadyuvantes con una crominancia y/o intensidad de color relativa mejoradas, a su preparación y a su uso.

10 Los pigmentos inorgánicos pueden encontrarse en muchos sectores de la vida diaria. Éstos se usan para la coloración de materiales de construcción, tal como hormigón y asfalto, pinturas de dispersión, lacas, plásticos etc.. Sin embargo, con mucha frecuencia aún se revisten posteriormente los pigmentos tras la verdadera síntesis. Mediante un revestimiento de este tipo se mejorarán adicionalmente de manera esencial las propiedades de los pigmentos.

15 En el documento EP 0 199 975 A1 se describen pigmentos de rojo de óxido de hierro con propiedades colorísticas mejoradas, siendo el punto isoelectrico de los pigmentos mayor de 7, de manera especialmente preferente mayor de 8. Los pigmentos descritos de acuerdo con esta enseñanza deben presentar un revestimiento, que está constituido por compuestos incoloros de uno o varios elementos del grupo de Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn, o Ca. Para el revestimiento son adecuados compuestos poco solubles de Mg, Ca, Al y/o Zn, que se aplican mediante pulverización, aplicación por molienda y/o precipitación en fase acuosa sobre el pigmento. El procedimiento para la preparación de estos pigmentos rojos de óxido de hierro es complicado y requiere el control constante del punto isoelectrico. En el documento DE 36 32 913 A1 se extiende este procedimiento también a otros pigmentos de color de óxido de hierro. Los inconvenientes del procedimiento siguen siendo, sin embargo, los mismos.

25 El documento EP 0 634 991 A1 describe partículas modificadas en superficie así como un procedimiento para su preparación. Las partículas divulgadas en este documento son similares a las del documento EP 0 199 975 A1. Sólo se diferencian por un segundo revestimiento con al menos un agente que favorece la dispersión. Como tales se mencionan por ejemplo ligninsulfonatos y poliácridatos. La preparación de partículas de este tipo es siempre un proceso de múltiples etapas y por tanto es extenso.

30 El documento US 6.758.893 B2 describe un procedimiento para la preparación de granulados de extrusión. En el único ejemplo divulgado, se usan granulados de amarillo de óxido de hierro para la coloración de un sistema cementoso. Aunque el objetivo de la invención era preparar granulados que puedan dispersarse rápidamente, un cemento coloreado con granulado de amarillo de óxido de hierro si bien es amarillo, sin embargo es también esencialmente de color más débil. De los valores de ΔL^* publicados puede concluirse que los granulados de extrusión son más débiles de color en aproximadamente del 10 % al 15 % que el polvo de partida de amarillo de óxido de hierro usado. El procedimiento de extrusión dado a conocer proporciona por tanto sólo granulados de color débil.

40 El documento EP0751189A2 divulga preparaciones de pigmento en forma de polvo, que contienen además de un pigmento altas proporciones de coadyuvantes orgánicos tal como novolacas y poli(alcoholes vinílicos).

Por el documento WO03/066743 se conocen preparaciones de pigmento que contienen altas proporciones de aditivos de superficie activa no iónicos y aditivos de superficie activa aniónicos como coadyuvantes.

45 El documento US 5.853.476 A1 o bien el documento EP 1 027 302 B1 describe un procedimiento para la coloración de un sistema a modo de cemento con granulados de pigmentos inorgánicos compactados, sobrepasando el efecto colorante de los granulados inorgánicos compactados en el sistema a modo de cemento el patrón de polvo. Aunque en dos ejemplos se ha descrito la medición de color en el sistema cementoso, con lo que se registran el efecto colorante de los granulados de pigmentos compactados inorgánicos y del patrón de polvo con ayuda de un aparato de medición de color, no se divulgan datos de ningún tipo con respecto a los valores de color e intensidades de color. En los dos ejemplos divulgados se describen únicamente muestreados visuales de las probetas preparadas. Las probetas coloreadas con los granulados de pigmentos compactados inorgánicos se describen en comparación con el patrón de color en el caso de un granulado de rojo de óxido de hierro compactado como "más rojas y más claras" o bien en el caso de un granulado de amarillo de óxido de hierro compactado como "más amarillas y más claras". Estos granulados de pigmentos son según sus propios datos más débiles de color que el polvo de partida ("más claros"). En el procedimiento de preparación descrito para los granulados de pigmentos compactados inorgánicos es desventajosa además la proporción relativamente alta de un agente dispersante de más del 3 % en peso con respecto al pigmento, que actúa al mismo tiempo como aglutinante. Como agente dispersante se usa preferentemente ligninsulfonato. Éste actúa en mezclas de hormigón sin embargo como plastificantes, influye en la relación de agua-cemento y repercute en la consistencia del hormigón.

60 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar una combinación de pigmentos y coadyuvantes que presentara en el medio de aplicación una crominancia y/o intensidad de color relativa mejoradas, y que pudiera prepararse mediante un procedimiento sencillo en una etapa usando coadyuvantes orgánicos habituales en el comercio.

ES 2 774 116 T3

- Este objetivo se consiguió mediante una combinación de pigmentos y coadyuvantes, que contiene uno o varios pigmentos de color inorgánicos, seleccionados del grupo de pigmentos de óxido de hierro o de óxido de cromo, o mezclas de los mismos y uno o varios coadyuvantes orgánicos, seleccionados del grupo de los policarboxilatos modificados tal como productos de coadyuvantes orgánicos de la serie neomere® TINT de la empresa Chryso, poli(alcoholes vinílicos) parcial o completamente hidrolizados, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquifosfatos y alquifosfonatos en cada caso en forma de sus sales de metal alcalino, o mezclas de los mismos, en la que la combinación de coadyuvantes presenta
- una crominancia ΔC_{ab}^* , medida en unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 5033 y DIN 6174 de $\geq 1,5$, en particular $\geq 1,8$ y/o
 - una intensidad de color relativa de ≥ 108 %, en particular ≥ 110 %
- con respecto al pigmento usado sin el coadyuvante usado/los coadyuvantes usados, de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción y los coadyuvantes orgánicos se añaden en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, calculada en cada caso como principio activo, con respecto al pigmento inorgánico/los pigmentos inorgánicos.
- Los métodos para la medición de los valores de color, para el cálculo de la crominancia ΔC_{ab}^* así como de la intensidad de color relativa se han indicado en los ejemplos.
- La combinación de pigmentos-coadyuvantes presenta preferentemente una crominancia ΔC_{ab}^* , medida en unidades CIELAB de acuerdo con la norma DIN 5033 y DIN 6174 de $> 1,5$, en particular $> 1,8$ y una intensidad de color relativa de > 95 % con respecto al pigmento usado sin el coadyuvante usado/los coadyuvantes usados, de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción.
- Dado que los coadyuvantes orgánicos se usan con frecuencia no como sólidos, sino en forma de soluciones, suspensiones o emulsiones, se entiende que las indicaciones anteriores se refieren al principio activo.
- La combinación de pigmentos y coadyuvantes presenta preferentemente un contenido en agua residual inferior al 4 % en peso, preferentemente inferior al 2 % en peso. Éste puede conseguirse dado el caso mediante un secado posterior. El método para la determinación del contenido en agua residual se ha indicado en los ejemplos.
- La combinación de pigmentos y coadyuvantes se encuentra en forma de granulado. Por "granulado" se entiende en el contexto de la invención cualquier material cuyo tamaño de grano promedio se ha agrandado en comparación con los materiales de partida mediante una etapa de tratamiento. "Granulado" comprende, por tanto, no sólo granulados por pulverización y granulados por compactación, sino también por ejemplo productos de un tratamiento en seco o en húmedo con posterior trituración y productos de etapas de procesamiento secas o esencialmente secas, por ejemplo granulados, briquetas y similares preparados en seco.
- La combinación de pigmentos y coadyuvantes se encuentra preferentemente como granulado perlado. Los granulados perlados pueden obtenerse por ejemplo mediante granulación por pulverización (secado por pulverización a través de disco o boquilla) en procedimientos de corriente directa o a contracorriente.
- Al menos el 85 % de la combinación de pigmentos y coadyuvantes granulada presenta preferentemente un tamaño de partícula entre 60 μm y 3000 μm , preferentemente entre 80 μm y 1500 μm .
- La invención comprende también un procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes, caracterizado por que se mezclan pigmentos inorgánicos preparados de manera conocida con al menos un coadyuvante orgánico y la mezcla dado el caso se seca y/o se muele.
- Una ventaja del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención es que no se necesita la precipitación de una sustancia de tratamiento posterior o incluso un procedimiento de síntesis de múltiples etapas para el tratamiento posterior en la preparación de la combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la invención.
- La preparación de la combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la invención puede realizarse o bien partiendo del pigmento seco o también en la fase húmeda (suspensión o pasta).
- En el primer caso se mezcla el pigmento preparado de manera conocida con al menos un coadyuvante orgánico y la mezcla dado el caso se muele. Para el mezclado del pigmento y coadyuvante pueden usarse todas las mezcladoras conocidas por el experto. Dependiendo de la unidad de mezclado usada puede ser favorable aún en este modo de proceder probablemente conectar posterior un molino para obtener una combinación de pigmentos y coadyuvantes completa y homogénea.
- Los pigmentos inorgánicos, preparados de manera conocida, en suspensión o pasta se mezclan preferentemente con al menos un coadyuvante orgánico, se secan y dado el caso se muelen. En el caso de la preparación a través

de la fase húmeda (suspensión o pasta) puede añadirse el o los coadyuvantes tras la verdadera síntesis del pigmento en principio en cualquier etapa de procedimiento del procesamiento y procesamiento posterior del pigmento hasta el confeccionamiento acabado, por ejemplo tras la filtración y lavado del pigmento y antes de su secado.

5 La suspensión de pigmentos o pasta es preferentemente una suspensión procedente del proceso de preparación de pigmentos. La adición del coadyuvante en la fase húmeda se prefiere especialmente, dado que en la suspensión es posible la adición y el mezclado del coadyuvante o bien de los coadyuvantes sin problema.

10 La suspensión de pigmentos es preferentemente una nueva dispersión de partículas aglomeradas. Mediante la nueva dispersión de partículas ya aglomeradas, puede prepararse partiendo de polvo de pigmento de manera dirigida una suspensión de pigmento para la reacción con el o los coadyuvantes orgánicos. A continuación se realiza un secado. Para la etapa de secado, el experto tiene a disposición una serie de unidades. Se mencionan en este punto únicamente secadoras de canal, de banda, de etapas, de cilindros, de tambor, de tubos, de tubo flexible, o
15 también secadoras de Kammer-Horden que trabajan de manera discontinua. El secado se realiza preferentemente mediante secado por pulverización o secado en lecho fluidizado. Preferentemente se usan secadoras por pulverización (secadoras por atomización), que trabajan con discos o boquillas pulverizadoras en el procedimiento de corriente directa o a contracorriente.

20 Dependiendo de la unidad de secado seleccionada puede ser necesario que siga aún una etapa de molienda. Antes o tras la molienda puede realizarse aún una etapa de calentamiento adicional.

Según el estado de la técnica se tienen en cuenta como procedimientos de preparación para granulados de pigmentos la granulación por pulverización (secado por pulverización a través de disco o boquilla) en el
25 procedimiento de corriente directa o a contracorriente, granulación por acumulación (mezcladora, granuladora de lecho fluidizado, disco o bien tambor), procedimiento de compactación o de extrusión. Naturalmente son concebibles también combinaciones de estos procedimientos de granulación. La elección del procedimiento de granulación adecuado depende entre otras cosas de si se añadió ya el coadyuvante en la fase húmeda (suspensión o pasta) o al pigmento ya secado. En el primer caso se ofrecen los procedimientos de secado por pulverización o de extrusión, en
30 el segundo caso el procedimiento de compactación. La combinación de pigmentos y coadyuvantes se somete preferentemente en estado secado y dado el caso molido a continuación aún a un proceso de granulación.

La invención comprende también el uso de la combinación de pigmentos y coadyuvantes para la coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento, tal como por ejemplo hormigón, mortero de cemento,
35 enfoscado, ladrillo silicocalcáreo o también para la coloración de asfalto. En principio es adecuada la combinación de pigmentos y coadyuvantes preparada de acuerdo con la invención sin embargo también para la coloración de lacas, pinturas de dispersión y plásticos.

La combinación de pigmentos y coadyuvantes 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 a todo el material de mezcla.

La combinación de pigmentos y coadyuvantes se suspende preferentemente en primer lugar en agua y a continuación se mezcla con los materiales de construcción.

45 El objeto de la invención de la presente invención resulta no sólo del objeto de las reivindicaciones individuales, sino también de la combinación de las reivindicaciones individuales entre sí. Lo mismo se aplica para todos los parámetros divulgados en la descripción y sus combinaciones discretivas.

50 Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que mediante esto deba producirse una limitación de la invención. Las indicaciones de cantidad realizadas en % en peso se refieren en cada caso al pigmento usado.

Ejemplos

55 I. Descripción de los métodos de medición usados

I.1 Ensayo de color de materiales de construcción

60 La prueba de los valores de color en materiales de construcción se realizó en mortero de cemento a través de la medición colorimétrica de prismas fabricados con cemento blanco con los siguientes datos (de acuerdo con la norma DIN EN 12878: 2005, "Pigmentos para la coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento", cap. 5.12):

65 relación de cemento-arena de cuarzo 1:4, valor de agua-cemento 0,35, nivel de pigmentación 1,2 %, con respecto al cemento, mezcladora usada de RK Toni Technik, Berlín, con fuente de mezclado de 5 l, forma de construcción 1551, número de revoluciones 140 r/min, mezcla básica: 1200 g de arena de cuarzo de 0,1 a 1 mm, 600 g de arena de

5 cuarzo de 1 a 2 mm, 200 g de harina de piedra caliza (< 5 % residuo de tamiz en tamiz de 90 μm), 500 g de cemento blanco. Las fracciones de arena de cuarzo y la harina de piedra caliza se disponen juntas en el recipiente de mezclado. A continuación se añade el pigmento y se mezcla previamente durante 10 s (etapa de mezcladora 1: lento). A esta mezcla se añade ahora el agua, prestándose atención a que se introduzca en el centro de la mezcla. Tras el escurrimiento se añade el cemento y se mezcla (etapa de mezcladora 1: lento). Tras un tiempo de mezclado de 100 s o bien 200 s se extrae una muestra (600 g) y de esto se prepara una probeta (10 x 10 x 2,5 cm) con presión (fuerza de presión 114 kN durante 2 segundos). Curado de las probetas para dar la piedra acabada: 24 horas a 30 °C y el 95 % de humedad del aire relativa con secado posterior de 4 horas a 60 °C. Medición de datos de color a través de Dataflash 2000 Datacolor International, 4 puntos de medición por piedra (geometría de medición d/8°, tipo de luz C/2° con inclusión del brillo). Los valores medios obtenidos se comparan con los valores de una muestra de referencia. Se evalúan la diferencia de crominancia ΔC_{ab}^* y la intensidad de color relativa (muestra de referencia = 100 %) (DIN 5033, DIN 6174).

15 En el sentido de esta solicitud se usan las siguientes abreviaturas colorimétricas y cálculos, tal como se conocen 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 a la crominancia, en la que $(C_{ab}^*)^2 = (a^*)^2 + (b^*)^2$
- ΔC_{ab}^* corresponde a la diferencia de crominancia con $\Delta C_{ab}^* = C_{ab}^* (\text{muestra}) - C_{ab}^* (\text{referencia})$
- L^* corresponde a la claridad con $\Delta L^* = L^* (\text{muestra}) - L^* (\text{referencia})$.

1.2 Intensidad de color relativa

30 Para la intensidad de color relativa en % se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\text{Intensidad de color relativa en \%} = \frac{(K/S)_{\text{Muestra}}}{(K/S)_{\text{Referencia}}} \cdot 100$$

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

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

en la que es $r_0 = 0,04$ y $r_2 = 0,6$ y es Y el valor de color normal (claridad).

35 El cálculo se realiza de acuerdo con la norma DIN 53 234.

1.3 Densidad aparente

40 La densidad aparente se determinó en el material acabado sin otro tratamiento del producto mediante la relación de masa y volumen.

1.4 Humedad residual

45 La humedad residual se determinó mediante secado suave de la combinación de pigmentos y coadyuvantes hasta obtener un peso constante.

1.5 Resistencia a la presión

50 La resistencia a la presión se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 196-1. Se comprobó a este respecto la resistencia a la presión de mortero de cemento pigmentado en comparación con una muestra no pigmentada, no

debiendo ser las desviaciones mayores que en la norma EN 12878 "Pigmentos para la coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento" predeterminada (como máximo el -8 % para hormigón armado).

I.6 Comportamiento de solidificación

El comportamiento de solidificación se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 196-3. A este respecto se compara entre sí el inicio de la solidificación con el final de la solidificación de una cola de cemento con y sin pigmentación, no debiendo ser las desviaciones mayores que en la norma EN 12878 predeterminada.

II. Ejemplo 1

Se mezclaron 10 kg de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 110 (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) con el 2,5 % en peso de neomere® TINT 317 (producto comercial de Chryso, SAS) en una mezcladora de manera intensiva y a continuación se homogeneizaron a través de un molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm.

El producto obtenido tenía una humedad residual del 0,7 % en peso así como una densidad aparente de 0,40 g/cm³ y se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 100 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 1,0$, $\Delta b^* = 1,4$ - que corresponde a una diferencia de crominancia $\Delta C_{ab}^* = 1,7$ - y una intensidad de color relativa del 111 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del material de partida Bayferrox® 110, que igualmente se molió a través del molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm. La muestra tratada posteriormente es por tanto esencialmente de mayor intensidad de color y esencialmente más saturada que el material de partida.

III. Ejemplo 2

Se mezclaron 10 kg de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 110 con el 2,0 % en peso de Texapon® 842 (producto comercial de Cognis Deutschland GmbH) en una mezcladora de manera intensiva y a continuación se homogeneizaron a través de un molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm.

El producto obtenido tenía una humedad residual del 0,5 % en peso así como una densidad aparente de 0,38 g/cm³ y se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 100 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 1,0$, $\Delta b^* = 1,4$ - que corresponde a una diferencia de crominancia $\Delta C_{ab}^* = 1,6$ - y una intensidad de color relativa de 108 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del material de partida Bayferrox® 110, que igualmente se molió a través del molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm. La muestra tratada posteriormente es por tanto esencialmente de mayor intensidad de color y esencialmente más saturada que el material de partida.

IV. Ejemplo 3

Se maceraron 25 kg de una mezcla marrón de rojo de óxido de hierro y negro de óxido de hierro con 25 kg de agua y con adición del 2,5 % en peso de neomere® TINT 317. La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 48,1 % y un valor de pH del 5,1 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,5 % en peso así como una densidad aparente de 1,08 g/cm³. Estudios con respecto a la resistencia a la presión de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 y al comportamiento de solidificación de acuerdo con la norma DIN EN 196-3 muestran que los requerimientos de la norma EN 12878 se han cumplido también para hormigón armado.

El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 200 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,8$, $\Delta b^* = 1,4$ - que corresponde a una diferencia de crominancia $\Delta C_{ab}^* = 1,6$ - y una intensidad de color relativa del 110 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea de la mezcla marrón sin adición de un coadyuvante. El granulado dotado de coadyuvante es por tanto esencialmente de mayor intensidad de color y esencialmente más saturado que el material de partida. Una diferencia de crominancia y diferencia de intensidad de color relativa grande de este tipo entre las dos piedras es perceptible visualmente.

V. Ejemplo 4

Se suspendieron 25 kg de amarillo de óxido de hierro Bayferrox® 920 (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) en 37,5 kg de agua y el 1,5 % en peso de una solución acuosa al 40 % de un poliacrilato de sodio y con el 0,5 % en peso de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con bajo peso molecular. La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 38,3 % y un valor de pH de 6,4 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,7 % en peso así como una

densidad aparente de 0,48 g/cm³. Estudios con respecto a la resistencia a la presión de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 y al comportamiento de solidificación de acuerdo con la norma DIN EN 196-3 muestran que los requerimientos de la norma EN 12878 se han cumplido también para hormigón armado.

5 El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 200 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,0$, $\Delta b^* = 2,3$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 2,2$ - y una intensidad de color relativa del 102 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del polvo de Bayferrox® 920 usado sin aditivos. El granulado dotado de coadyuvante es por
10 tanto esencialmente más colorido que el material de partida. Una diferencia de cromaticidad grande de este tipo entre las dos piedras es claramente perceptible visualmente.

VI. Ejemplo 5

15 Se suspendieron 25 kg de amarillo de óxido de hierro Bayferrox® 920 en 37,5 kg de agua y el 1,5 % en peso de una solución acuosa al 40 % de la sal de sodio del ácido poliaspártico y con el 1,0 % en peso de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con peso molecular más alto. La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 38,6 % y un valor de pH de 5,9 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,7 % en peso así como una densidad aparente de 0,49 g/cm³. Estudios con
20 respecto a la resistencia a la presión de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 y al comportamiento de solidificación de acuerdo con la norma DIN EN 196-3 muestran que los requerimientos de la norma EN 12878 se han cumplido también para hormigón armado.

El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 200 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,3$, $\Delta b^* = 3,8$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 3,8$ - y una intensidad de color relativa del 110 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del polvo de Bayferrox® 920 usado sin aditivos. El granulado dotado de coadyuvante es por
25 tanto esencialmente más colorido y con más intensidad de color que el material de partida. Una diferencia de cromaticidad y diferencia de intensidad de color relativa grande de este tipo entre las dos piedras es claramente perceptible visualmente.
30

VII. Ejemplo 6 (ejemplo de comparación)

35 Se suspendieron 25 kg de amarillo de óxido de hierro Bayferrox® 920 en 37,5 kg de agua y el 1,5 % en peso de una solución acuosa al 40 % de la sal de sodio del ácido poliaspártico. La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 38,3 % y un valor de pH de 6,3 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,7 % en peso así como una densidad aparente de 0,54 g/cm³. Estudios con respecto a la resistencia a la presión de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 y al
40 comportamiento de solidificación de acuerdo con la norma DIN EN 196-3 muestran que los requerimientos de la norma EN 12878 se han cumplido también para hormigón armado.

El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 200 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,2$, $\Delta b^* = 0,9$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 0,9$ - y una intensidad de color relativa del 102 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del polvo de Bayferrox® 920 usado sin aditivo. El granulado es por tanto comparable desde el
45 punto de vista colorístico con el material de partida.

VII. Ejemplo 7

Se mezclaron 6 kg de mezcla de amarillo de óxido de hierro/rojo de óxido de hierro Bayferrox® 960 (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) con el 1,5 % en peso de neomere® TINT 305 (producto comercial de Chryso, SAS) y con el 1,5 % en peso de una solución acuosa al 20 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con peso molecular más alto en una mezcladora de manera intensiva y a continuación se
55 homogeneizaron a través de un molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm.

El producto obtenido tenía una humedad residual del 0,9 % en peso así como una densidad aparente de 0,26 g/cm³ y se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 100 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,5$, $\Delta b^* = 1,4$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 1,5$ - y una intensidad de color relativa del 108 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del material de partida Bayferrox® 960, que igualmente se molió a través del molino Bauermeister con pieza insertada de tamiz de 3 mm. La muestra tratada posteriormente es por tanto esencialmente
60 de mayor intensidad de color y esencialmente más saturada que el material de partida.
65

VII. Ejemplo 8

Se mezclaron 25 kg de rojo de óxido de hierro Bayferrox® 110 con el 1,5 % en peso de neomere® TINT 317 y con el 2,0 % en peso de una solución acuosa al 25 % de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con bajo peso molecular en una mezcladora de manera intensiva. La mezcla se trituró a través de una compactadora 200/50P (empresa Bepex, Leingarten) con aprox. 10 kN (2 kN/cm) y a continuación en una trituradora (empresa Frewitt, Fribourg, Suiza) con un tamiz de 1,25 mm de ancho de malla. El producto triturado se tamizó a través de una máquina de tamizado Allgaier con 250 µm de ancho de malla. La proporción del grano retenido granulado ascendía a aprox. el 82 %.

El grano retenido obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 1,0 % en peso así como una densidad aparente de 0,98 g/cm³. Estudios con respecto a la resistencia a la presión de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 y al comportamiento de solidificación de acuerdo con la norma DIN EN 196-3 muestran que los requerimientos de la norma EN 12878 se han cumplido también para hormigón armado. El grano retenido se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 100 s. La piedra preparada estaba coloreada de manera homogénea y dio como resultado en la medición de color $\Delta a^* = 0,7$, $\Delta b^* = 1,8$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 1,7$ - y una intensidad de color relativa de 103 %. Como referencia sirvió la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del material de partida Bayferrox® 110. El grano retenido granulado es por tanto esencialmente más saturado que el material de partida.

VIII. Ejemplo 9

Se suspendieron 20 kg de óxido de cromo Chromoxidgrün GN (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH) en 24,5 kg de agua y con el 2,0 % en peso de neomere® TINT 317 y con el 0,5 % en peso de un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado con bajo peso molecular. La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 46,0 % y un valor de pH de 6,7 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,5 % en peso así como una densidad aparente de 1,52 g/cm³.

El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con tiempo de mezclado de 100 s o bien de 200 s. Las piedras preparadas estaban coloreadas de manera homogénea y dieron como resultado con un tiempo de mezclado de 100 s en la medición de color $\Delta a^* = -0,9$, $\Delta b^* = 1,4$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 1,7$ - y una intensidad de color relativa del 109 % o bien con un tiempo de mezclado de 200 s en la medición de color $\Delta a^* = -1,3$, $\Delta b^* = 1,6$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 2,1$ - y una intensidad de color relativa del 114 %. Como referencia sirvió en cada caso la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del polvo de Chromoxidgrün GN usado sin aditivos con un tiempo de mezclado de 100 s o bien de 200 s. El granulado dotado de coadyuvante es por tanto esencialmente más coloreado y tiene mayor intensidad de color que el material de partida. Una diferencia de cromaticidad y diferencia de intensidad de color relativa grande de este tipo entre las dos piedras con un tiempo de mezclado de 100 s y entre las dos piedras con un tiempo de mezclado de 200 s es claramente perceptible visualmente.

IX. Ejemplo 10 (ejemplo de comparación)

Se suspendieron 20 kg de óxido de cromo Chromoxidgrün GN en 24,5 kg de agua y el 2,0 % en peso de una solución acuosa al 40 % de poli(acrilato de sodio). La suspensión presentaba un contenido en sólidos del 46,0 % y un valor de pH de 8,3 y se secó en una secadora por pulverización con boquilla. El granulado obtenido puede fluir y tenía una humedad residual del 0,5 % en peso así como una densidad aparente de 1,48 g/cm³.

El granulado se introdujo tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción con un tiempo de mezclado de 100 s o bien de 200 s. Las piedras preparadas estaban coloreadas de manera homogénea y dieron como resultado con un tiempo de mezclado de 100 s en la medición de color $\Delta a^* = +0,0$, $\Delta b^* = 0,2$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 0,2$ - y una intensidad de color relativa del 103 % o bien con un tiempo de mezclado de 200 s en la medición de color $\Delta a^* = 0,1$, $\Delta b^* = 0,3$ - que corresponde a una diferencia de cromaticidad $\Delta C_{ab}^* = 0,3$ - y una intensidad de color relativa del 105 %. Como referencia sirvió en cada caso la piedra igualmente coloreada de manera homogénea del polvo de Chromoxidgrün GN usado sin aditivos con un tiempo de mezclado de 100 s o bien de 200 s. El granulado puede compararse, por tanto, desde el punto de vista colorístico con el material de partida.

Todos los resultados están resumidos en la tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo | 1 ¹ | 2 ¹ | 3 ² | 4 ² | 5 ² | VB 6 ² | 7 ¹ | 8 ¹ | 9 ^{1/2} | VB 10 ^{1/2} |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|------------------|----------------------|
| Δa^* | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 0,0 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,7 | -0,9/-1,3 | 0,0/0,1 |
| Δb^* | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 2,3 | 3,8 | 0,9 | 1,4 | 1,8 | 1,4/1,6 | 0,2/0,3 |
| ΔL^* | -1,1 | -0,9 | -1,0 | -0,3 | -0,9 | -0,2 | -0,9 | -0,4 | -1,0/-1,4 | -0,3/-0,5 |
| ΔC_{ab}^* | 1,7 | 1,6 | 1,6 | 2,2 | 3,8 | 0,9 | 1,5 | 1,7 | 1,7/2,1 | 0,2/0,3 |
| Intensidad de color relativa (%) | 111 | 108 | 110 | 102 | 110 | 102 | 108 | 103 | 109/114 | 103/105 |
| Densidad aparente (g/cm ³) | 0,4 | 0,38 | 1,08 | 0,48 | 0,49 | 0,54 | 0,26 | 0,98 | 1,52 | 1,48 |
| Humedad residual (% en peso) | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| Resistencia a la presión | no comprobada | no comprobada | cumplida | cumplida | cumplida | cumplida | no comprobada | cumplida | no comprobada | no comprobada |
| Comportamiento de solidificación | no comprobado | no comprobado | cumplido | cumplido | cumplido | cumplido | no comprobado | cumplido | no comprobado | no comprobado |
| Valor de pH (suspensión) | --- | --- | 5,1 | 6,4 | 5,9 | 6,3 | --- | --- | 6,7 | 8,3 |

¹ con un tiempo de mezclado de 100 s

² con un tiempo de mezclado de 200 s

REIVINDICACIONES

1. Combinación de pigmentos y coadyuvantes en forma de granulado, que contiene uno o varios pigmentos de color inorgánicos seleccionados del grupo de pigmentos de óxido de hierro o de óxido de cromo, o mezclas de los mismos, y uno o varios coadyuvantes orgánicos, seleccionados del grupo de los policarboxilatos modificados, poli(alcoholes vinílicos) parcial o completamente hidrolizados, alquilsulfatos en forma de sus sales de metal alcalino, alquilsulfonatos en forma de sus sales de metal alcalino, alquilsulfatos en forma de sus sales de metal alcalino o alquilsulfonatos en forma de sus sales de metal alcalino, o mezclas de los mismos, en donde la combinación de pigmentos y coadyuvantes presenta
- una cromaticidad ΔC_{ab}^* , medida en unidades CIELAB de acuerdo con las normas DIN 5033 y DIN 6174 de $\geq 1,5$, en particular $\geq 1,8$, y/o
 - una intensidad de color relativa de ≥ 108 %, en particular ≥ 110 %, con respecto al pigmento usado sin el coadyuvante usado/los coadyuvantes usados de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción,
- y los coadyuvantes orgánicos se añaden en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, calculada en cada caso como principio activo con respecto al pigmento inorgánico/a los pigmentos inorgánicos.
2. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes presenta una cromaticidad ΔC_{ab}^* , medida en unidades CIELAB de acuerdo con las normas DIN 5033 y DIN 6174 de $\geq 1,5$, en particular $\geq 1,8$, y una intensidad de color relativa de ≥ 95 % con respecto al pigmento usado sin el coadyuvante usado/los coadyuvantes usados de acuerdo con el ensayo de color de materiales de construcción.
3. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** los coadyuvantes orgánicos se añaden en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, calculada en cada caso como principio activo con respecto al pigmento inorgánico/a los pigmentos inorgánicos.
4. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes contiene otros coadyuvantes que favorecen la procesabilidad.
5. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes presenta un contenido en agua residual inferior al 4 % en peso, en particular inferior al 2 % en peso.
6. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes se encuentra como granulado perlado.
7. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** al menos el 85 % de la combinación de pigmentos y coadyuvantes granulada presenta un tamaño de partícula entre 60 μm y 3000 μm , en particular entre 80 μm y 1500 μm .
8. Combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes contiene adicionalmente conservantes, agentes desespumantes, agentes de retención, agentes modificadores de la reología, agentes que impiden la deposición y/o sustancias aromáticas.
9. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se mezclan pigmentos inorgánicos preparados de manera conocida con al menos un coadyuvante orgánico y la mezcla dado el caso se seca y/o se muele.
10. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se mezclan pigmentos inorgánicos preparados de manera conocida en suspensión o pasta con al menos un coadyuvante orgánico, se secan y dado el caso se muelen.
11. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la suspensión de pigmentos es una suspensión o una pasta procedentes del proceso de preparación de pigmentos.
12. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la suspensión de pigmentos es una nueva dispersión de partículas aglomeradas.
13. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado por que** el secado se realiza mediante secado por pulverización

o secado en lecho fluidizado.

5 14. Procedimiento para la preparación de una combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 12, **caracterizado por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes en estado seco y dado el caso molido se somete a continuación aún a un proceso de granulación.

10 15. Uso de la combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 para la coloración de materiales de construcción unidos con cal y/o cemento, tal como hormigón, mortero de cemento, enfoscado, ladrillo silicocalcáreo o también para la coloración de asfalto.

15 16. Procedimiento para la coloración de materiales de construcción con combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes 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 de asfalto con respecto a todo el material de mezcla.

17. Procedimiento para la coloración de materiales de construcción con combinación de pigmentos y coadyuvantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 15 y 16, **caracterizado por que** la combinación de pigmentos y coadyuvantes se suspende primero en agua y a continuación se mezcla con los materiales de construcción.