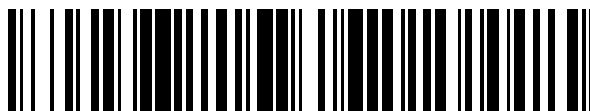


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 749**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 28/04** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2018 PCT/EP2018/052411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2018 WO18141797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2018 E 18701379 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3577088**

54 Título: **Producto a base de cemento que contiene pigmento inorgánico mejorado y método para su preparación**

30 Prioridad:

**01.02.2017 EP 17154284**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.11.2021**

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)  
Baslerstrasse 42  
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GONNON, PASCAL y  
BOUILLE, ALEXANDRE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 877 749 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

Producto a base de cemento que contiene pigmento inorgánico mejorado y método para su preparación

## Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere al uso de carbonato cálcico finamente triturado junto con un pigmento inorgánico para generar productos a base de cemento pigmentado, tal como hormigón. El uso del carbonato cálcico fino tiene como resultado mejoras en la trabajabilidad de las mezclas, así como en las propiedades de los productos resultantes a base de cemento curado.

## Antecedentes de la invención

- 10 Los pigmentos inorgánicos, normalmente diversos óxidos, se han utilizado durante muchos años para morteros y hormigón coloreados. Los pigmentos de óxido se incorporan normalmente en forma de polvos finos para colorear el producto a base de cemento gris o blanco. La cantidad necesaria para lograr la intensidad de color requerida está generalmente entre el 2 y el 8% del peso total de finos (cemento + adición mineral) de la mezcla, estando determinado principalmente el nivel de incorporación de pigmento en un hormigón u otro producto a base de cemento por el color deseado, las propiedades de las materias primas y el contenido de agua de la fórmula.

- 15 Los pigmentos de óxido de hierro sintético son útiles para materiales a base de cemento en parte porque no son sensibles a la luz ultravioleta. Se pueden dispersar fácilmente en la mezcla de cemento húmedo y son insolubles, resistentes a álcalis, de comportamiento rápido frente a la luz y químicamente inertes. Además, son adecuados para aplicaciones basadas en cemento en interiores y exteriores.

- 20 El documento EP 2 518 035 A2 se refiere a un hormigón común o microhormigón blanco o coloreado, de altas prestaciones arquitectónicas, formulado en seco, predosificado, de fraguado rápido y autocompactante. Dicho hormigón comprende, en porcentaje en peso de los componentes con referencia al peso total de la composición, a) del 10,0% al 70% de cemento Portland blanco; b) del 1,0% al 10,0% de agente de ajuste de fraguado; c) del 26,5% al 55% de áridos calizos; d) del 9,0% al 20% de áridos silíceos naturales; e) del 10% al 40% de árido triturado; f) del 0,01% al 1,0% de superplastificante; g) del 0,08% al 1,3% de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ); h) del 0,1% al 3,2% de formiato de calcio ( $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ ); i) del 0% al 5% de aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ); j) del 0% al 20% de metacaolines; k) del 0% al 5% de nanosílice; l) del 0% al 10% de microsílice; m) del 0% al 4% de fibras de poli(alcohol vinílico) (PVA); n) del 0% al 5% de agentes de dispersión de copolímeros de acetato de vinilo y etileno; o) del 0% al 5% de neopentilglicol; p) del 0% al 5% de nano-anatasa; y opcionalmente q) del 0,3% al 15% de pigmentos inorgánicos.

- 30 El documento WO 2006/134080 A1 se refiere al uso de partículas de carbonato cálcico con una superficie específica igual o mayor que  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  en la producción de materiales de construcción, en particular yeso, enlucido de cemento, mortero y hormigón. Los materiales de construcción endurecidos resultantes exhiben simultáneamente varias de las siguientes propiedades, buena resistencia mecánica, alta porosidad, bajo peso específico, alta permeabilidad al vapor de agua, baja permeabilidad al agua líquida, baja absorción de agua superficial, resistencia a la flexión mejorada, resistencia al impacto mejorada, buen aspecto superficial, buena absorción acústica y alta resistencia a los rayos UV.
- 35 Se obtiene una buena consistencia y una alta vida útil de los materiales antes del endurecimiento. Los materiales de construcción se pueden utilizar para aplicaciones de exterior e interior.

- 40 Lee *et al.*, CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, vol. 35, no. 4, 1 de abril de 2005, pág. 703-710, presenta (resumen) los efectos negativos de la presencia de pigmentos en mezclas cementosas acuosas y sugiere el aumento del contenido de agua o la adición de superplastificante para proporcionar fluidez a la lechada, sin embargo, no hay presencia de carbonato cálcico finamente triturado (GCC).

- 45 Bruce *et al.*, Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Block Paving, Pave Nueva Zelanda 92, 31 de diciembre de 1992, pág. 117-124, divulga que la coloración de las unidades de pavimentación de bloques en Nueva Zelanda se logra más comúnmente mediante la adición de pigmentos en forma de polvo. La influencia de estos pigmentos en el diseño de la mezcla para unidades de pavimentación de bloques se considera en Bruce *et al.*, 1992. Se evaluó el tamaño de partícula y la forma de partícula de nueve pigmentos comúnmente usados usando microscopía electrónica y un aparato de finura Lea-Nurse. Luego se produjeron morteros convencionales para medir la influencia de las características de partícula de los pigmentos sobre la trabajabilidad y la relación agua/cemento. Se discute la influencia de diferentes pigmentos en el diseño de mezclas de bloques y la durabilidad de los pavimentos de bloques de hormigón.

- 50 Corinaldesi *et al.*, CONSTRUCCIÓN AND BUILDING MATERIALS, ELSEVIER, vol. 30, 4 de diciembre de 2011, pág. 289-293 presenta los resultados de una investigación realizada para el desarrollo de hormigones autocompactantes coloreados (SCC) especialmente destinados a estructuras arquitectónicas. Se sometieron a ensayo dos pigmentos inorgánicos diferentes: el primero basado en sal de cobalto (para SCC de color azul), el otro basado en óxido de hierro (para SCC de color rojo). El comportamiento de lixiviación de los dos pigmentos inorgánicos se evaluó mediante ensayo de lixiviación, para estimar la liberación de los iones solubles más representativos de los materiales cementosos relativos. La influencia de la adición de pigmentos en la reología de hormigón se estudió previamente mediante ensayos reológicos realizados en pastas de cemento. A continuación, las mezclas de SCC se caracterizaron en estado fresco mediante ensayos de asentamiento y embudo en forma de V, así como después del endurecimiento

mediante ensayos de compresión y mediciones de tiempo de contracción en ausencia de colorante. Siempre se adoptó una relación agua-cemento baja (igual a 0,45) por razones de durabilidad. Además, se estudió un SCC exento de contracción debido al uso combinado de un agente expansivo basado en CaO y una mezcla de reducción de contracción.

- 5 El documento WO 2014/065682 A1 se refiere a una mezcla cementosa blanca o coloreada para la fabricación de microhormigón u hormigón normal, mortero o pastas con propiedades termocromáticas, es decir, que cambian de color en función de la temperatura a la que se expone el material. Este cambio de color es reversible después de cierto tiempo de exposición a otro valor de temperatura. Esta mezcla cementosa comprende los siguientes componentes, en porcentaje en peso de los componentes con respecto al peso total de la composición: a) el 35-80% de cemento
- 10 Portland blanco o gris; b) un 0,1-30% de material de relleno de caliza finamente triturado; c) un 0,01-3% de superplastificante en forma de polvo; d) un 0,01-3% de poli(resinas vinílicas) modificadas; e) un 0,01-5% de dispersante de copolímeros de acetato de vinilo y etileno; f) un 0,3-15% de copolímeros fotocromáticos encapsulados; y también uno o más componentes seleccionados entre: g) el 1-10% de regulador de unión; h) un 0,1-4% de estearato de cinc; i) el 1-20% de metacaolines; j) el 5-60% de puzolanas artificiales; k) un 0,1-15% de pigmentos inorgánicos.
- 15 Un factor clave en la producción de hormigón coloreado es que la cantidad de pigmento incorporado en el producto afecta a la consistencia (es decir, la trabajabilidad) de la mezcla húmeda, ya que la adición de pigmento aumenta el requerimiento de agua. Los polvos finos, como los del pigmento, se deben humedecer mezclando a fondo y, hasta ahora, el ajuste de la consistencia se debe obtener mediante el uso de mezclas adicionales. El experto en la materia sabrá que cada pigmento particular requiere una cantidad específica en peso de corrección de la mezcla que está
- 20 correlacionada con la tasa de incorporación del pigmento. Aunque sería posible añadir agua adicional a la mezcla para restaurar la consistencia que equivaldría a la condición sin pigmento, esto no resulta deseable debido al hecho de que aumentar la cantidad de agua y, con ello, también la relación agua/cemento, daría lugar a una disminución de la resistencia en el producto terminado.
- De este modo, dado que la relación agua/cemento debe permanecer constante para obtener una resistencia, durabilidad y color deseados del producto terminado, se demandan en la técnica composiciones y métodos para
- 25 proporcionar un producto a base de cemento en el que la resistencia, durabilidad y el color no se vean comprometidos cuando se añade un pigmento.

### Sumario de la invención

- 30 En un aspecto, la presente invención se refiere a un producto a base de cemento preparado a partir de una mezcla de un aglutinante cementoso, un árido, un pigmento inorgánico, agua, opcionalmente un superplastificante de hormigón y carbonato cálcico finamente triturado (GCC) que tiene un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) dentro del intervalo de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , en el que la cantidad en peso de GCC fino está dentro del intervalo del 50% al 300% del peso del pigmento inorgánico.
- Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar un producto a base de cemento, comprendiendo el
- 35 método mezclar un aglutinante cementoso, un árido, un pigmento inorgánico, agua, opcionalmente un superplastificante de hormigón y carbonato cálcico finamente triturado (GCC) que tiene un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) dentro del intervalo de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , en el que la cantidad en peso de GCC fino está dentro del 50% al 300% del peso del pigmento inorgánico.

Otras realizaciones de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada siguiente.

### 40 Descripción detallada de la invención

#### Definiciones

- Como se usa en la presente memoria, "carbonato cálcico natural triturado" (NGCC) se refiere a carbonato cálcico obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol, dolomita o tiza, y procesado usando un tratamiento húmedo y/o seco como molienda, cribado y/o separación, por ejemplo, con un ciclón o clasificador. En general, la
- 45 trituración de carbonato cálcico natural triturado se puede realizar en un proceso de trituración en seco o en húmedo y se puede realizar con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la trituración sea el resultado, de manera predominante, de impactos con un cuerpo secundario, por ejemplo, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino vertical de perlas, un molino de atrición, un molino de púas, un molino de martillos, un
- 50 pulverizador, una trituradora, un dispositivo de eliminación de grumos, un dispositivo de corte de cuchillas u otro equipo similar conocido por el experto. En caso de que el carbonato cálcico natural triturado comprenda carbonato cálcico triturado húmedo, la etapa de trituración se puede realizar en condiciones tales que la trituración autógena tenga lugar y/o mediante molienda horizontal de bolas y/u otros procesos conocidos por el experto. El carbonato cálcico natural triturado procesado en húmedo obtenido de este modo se puede lavar y deshidratar mediante procesos bien
- 55 conocidos, por ejemplo, mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa siguiente de secado (si es necesario) se puede llevar a cabo en una sola etapa, como secado por atomización, o en dos o más etapas. También resulta común que dicho material mineral experimente una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar impurezas.

Como se usa en la presente memoria, "carbonato cálcico finamente triturado" (GCC fino) se refiere a carbonato cálcico triturado natural (NGCC) que ha sido sometido a un proceso de trituración para obtener un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) dentro del intervalo de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , normalmente menos de 5  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 0,5-4,9  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,6-4,8  $\mu\text{m}$ , tal como 0,8-4,7  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,9-4,6  $\mu\text{m}$ , tal como 1,0-4,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 1,0-4,0  $\mu\text{m}$ . GCC fino, por ejemplo, puede tener un valor d50 dentro del intervalo de 1,2 a 4,3  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 1,3-4,2  $\mu\text{m}$ , tal como 1,5-4,0  $\mu\text{m}$ . Como se describe a continuación en "Distribución de tamaño de partícula", el diámetro mediano de partícula expresado en peso se puede determinar según el método de sedimentación, por ejemplo, utilizando un analizador de tamaño de partícula Sedigraph™ 5120. Se puede usar cualquier tipo de carbonato cálcico natural para producir el GCC fino, por ejemplo, mármol triturado, tiza, caliza o travertino. Los métodos y equipos para triturar minerales tales como carbonato cálcico hasta un diámetro mediano de partícula expresado en peso deseado son bien conocidos en la técnica y, por tanto, la trituración de carbonato cálcico se puede realizar usando cualquier método o tipo de equipo adecuado. Además, los productos minerales finos adecuados tales como GCC fino descritos en la presente memoria se encuentran disponibles comercialmente. Un ejemplo de GCC fino disponible comercialmente es Betoflow® D o Betocarb® F. GCC fino para uso en la presente invención puede haber sido sometido a trituración de manera opcional usando un agente de trituración del tipo descrito en el documento US 2002/0091177, por ejemplo, un copolímero acrílico del tipo descrito en US 2004/0030007.

GCC fino tiene preferentemente un contenido de  $\text{CaCO}_3$  dentro del intervalo del 85-100% en peso, más preferentemente al menos el 90% en peso, por ejemplo, el 90-99% en peso, tal como el 95-99% en peso.

Como se usa en la presente memoria, "carbonato cálcico triturado" (GCC) se refiere a carbonato cálcico que se ha sometido a un proceso de trituración para obtener un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) mayor de 5  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , tal como 6-39  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 7-38  $\mu\text{m}$ , tal como 8-37  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 9-36  $\mu\text{m}$ , tal como 10-35  $\mu\text{m}$ . GCC, por ejemplo, puede tener un valor d50 dentro del intervalo de 11-34  $\mu\text{m}$ , tal como 12-33  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 13-32  $\mu\text{m}$ , tal como 14-31  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 15-30  $\mu\text{m}$ , tal como 16-29  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 17-28  $\mu\text{m}$ , tal como 18-27  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 19-26  $\mu\text{m}$ , tal como 20-25  $\mu\text{m}$ , medido según el método de sedimentación, por ejemplo, utilizando un analizador de tamaño de partícula Sedigraph™ 5120. Se puede usar cualquier tipo de carbonato cálcico natural para producir GCC, por ejemplo, mármol triturado, tiza, caliza o travertino. La trituración de carbonato cálcico se puede realizar usando cualesquiera métodos y equipos adecuados conocidos en la técnica. Un ejemplo de GCC disponible comercialmente es Betocarb® HP.

#### Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro  $< X$ ) y el diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) de GCC y GCC fino se determinan en el presente contexto mediante análisis de comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se puede realizar con un analizador de tamaño de partícula Sedigraph™ 5120 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por los expertos y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los materiales de relleno y los pigmentos. La medición se lleva a cabo en disolución acuosa del 0,1% en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Las muestras se dispersan usando un agitador magnético de alta velocidad y se someten a tratamiento de ultrasonidos.

Los expertos en la técnica sabrán que GCC fino y GCC de la presente invención son productos de carbonato cálcico natural que consisten principalmente en carbonato cálcico pero que también contienen algunas impurezas tales como arcilla. GCC fino y GCC tendrán, de este modo, una variación natural en su composición, por ejemplo, en las cantidades y tipos de impurezas. Esto da como resultado cierta variación de las propiedades de un lote a otro cuando el carbonato cálcico se obtiene a partir de diferentes ubicaciones o incluso entre diferentes lotes obtenidos a partir de diferentes lugares de una sola cantera. Sin embargo, los expertos en la técnica sabrán cómo seleccionar un GCC fino y un material de GCC con características que los hagan adecuados para su uso en una determinada mezcla a base de cemento.

También resultará evidente a partir de la discusión anterior que un material GCC fino con un d50 próximo a 5  $\mu\text{m}$  puede, en principio, ser muy similar a un material de GCC "normal" con un d50 de poco más de 5  $\mu\text{m}$ . En la práctica, sin embargo, es probable que un material de GCC fino provenga de una ubicación diferente a un material de GCC usado en una mezcla particular y, de este modo, tenga propiedades bastante diferentes. En cualquier caso, el experto seleccionará en cada caso particular un material de GCC fino y un material de GCC que se complementen entre sí, por ejemplo, en términos de distribución de tamaño de partícula, y que sean adecuados para obtener el color y la trabajabilidad deseados en una mezcla concreta.

Además del valor d50, los materiales de GCC y GCC fino de la presente divulgación también se pueden caracterizar por medio de otros parámetros, por ejemplo, el porcentaje que pasa a través de tamices de diferente tamaño y/o la superficie Blaine. La Tabla 1 a continuación proporciona un resumen de las especificaciones generales para GCC y materiales finos de GCC.

Tabla 1: Categorización de GCC y GCC fino

Clasificación/Superficie	GCC	GCC Fino	Determinación
1. Diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50)	>5-40 µm	0,5-5 µm	Sedigraph™ 5120
2. Que pasa 75 µm (tamiz número 200)	>65%	=100%*	EN 933-10
3. Superficie Blaine	>300 y <1000 m²/kg	>1000 m²/kg	EN 196-6: 1989

\* Para el GCC fino, 100% preferentemente también atraviesa un tamiz de 63 µm

La determinación de la finura de un material de carbonato cálcico (como GCC o GCC fino como se define en la presente memoria) expresada como superficie Blaine se puede realizar según la norma europea EN 196, que tiene el estatus de norma DIN. En la presente solicitud, la norma utilizada es DIN EN 196-6: 1989.

Por tanto, GCC fino utilizado en la presente memoria también se puede caracterizar opcionalmente por una superficie específica Blaine de al menos 1000 m²/kg según se determina por medio de la norma europea EN 196-6: 1989, y/o en la que el 100% de GCC fino pasa a través de un tamiz de 75 µm (número 200) según la norma EN 933-10, y preferentemente donde al menos el 95%, más preferentemente al menos el 98%, lo más preferentemente el 100% de GCC fino pasa a través de un tamiz de 63 µm (número 230).

Como se ha indicado anteriormente, la cantidad en peso de GCC fino está generalmente dentro del intervalo del 50% al 300% del peso de pigmento inorgánico. La cantidad en peso de GCC fino, por ejemplo, puede estar dentro del intervalo del 60% al 280% del peso de pigmento inorgánico, tal como del 70% al 250%, por ejemplo, del 80% al 200%. Como se ha mencionado anteriormente, GCC fino es un producto de carbonato cálcico natural que puede tener alguna variación en su composición, sin embargo, en base a las consideraciones de la presente memoria, por ejemplo, utilizando métodos convencionales para determinar la trabajabilidad/fluidez de mezclas a base de cemento, tal como el ensayo de mini-cono o ensayo de embudo en forma de V, los expertos en la técnica podrán determinar fácilmente la cantidad óptima de GCC fino a añadir al hormigón o mezcla de mortero que contiene pigmento para obtener las propiedades de fluidez deseadas.

Los productos a base de cemento de la presente divulgación comprenden preferentemente, además del aglutinante cementoso, el pigmento inorgánico y GCC fino, un "material de relleno de base" tal como GCC descrito en la presente memoria para promover la aptitud de compactación de los productos a base de cemento. Aunque se prefiere el uso de un material de relleno basado en GCC, alternativa o adicionalmente, también se pueden usar uno o más materiales de relleno conocidos por su uso en hormigón y otros materiales a base de cemento, normalmente un material de relleno que tenga un tamaño de partícula similar a GCC descrito en la presente memoria, por ejemplo, metacaolín, caolín, dolomita, cenizas volantes, materiales de relleno aluminosilíceos u organosilíceos. Dichos materiales de relleno de base para hormigón resultan conocidos por los expertos en la técnica.

Un "producto a base de cemento" se refiere a productos de construcción a base de cemento, como hormigones y morteros. En el contexto de la presente invención, el producto a base de cemento será normalmente un hormigón. Por cuestiones de simplicidad, el término "hormigón" se puede utilizar en la presente memoria para hacer referencia en general a productos a base de cemento de la invención. De este modo, en ausencia de cualquier indicación en contrario, una referencia en la presente memoria a un "hormigón" se debe interpretar como una referencia a cualquier "producto a base de cemento" de la invención.

La expresión "mezcla a base de cemento", como se usa en la presente memoria, se entiende que hace referencia a una mezcla húmeda, es decir, sin curar (no endurecida), una mezcla que comprende cemento, pigmento, GCC fino y cualesquiera otros componentes del material particular que se está produciendo, mientras que un "producto a base de cemento" se entiende que hace referencia al material curado/endurecido.

Un "hormigón" es un material de construcción que, en su forma más básica, se prepara a partir de una mezcla de cemento, áridos (por ejemplo, arena, grava) y agua. Un hormigón puede ser, por ejemplo, como se describe en la norma europea NF EN 206-1. Además, el hormigón puede incluir otros materiales diversos, por ejemplo, varios materiales puzolánicos y/o un agente dispersante como un superplastificante de hormigón.

Un "mortero" se prepara a partir de una mezcla de cemento, arena u otro árido fino y agua, pero en contraste con un hormigón, un mortero no contiene grava u otro árido grueso. Un mortero puede ser, por ejemplo, como se describe en la norma europea NF EN 13318. Mientras que el hormigón es un material de construcción estructural en sí mismo, un mortero se usa generalmente para mantener unidos materiales de construcción como ladrillos o piedra o para producir sistemas de pavimento autonivelantes.

Un "superplastificante de hormigón" es un tipo de agente dispersante o tensioactivo diseñado para su uso como mezcla en hormigón para proporcionar una suspensión de partículas bien dispersas, evitar la segregación de partículas y mejorar las características de flujo de la mezcla. Un superplastificante de hormigón puede ser, por ejemplo, como se describe en la norma europea EN 934-2. La adición de un superplastificante a una mezcla de hormigón permite una reducción de la relación agua/cemento, aumentando de este modo la resistencia del hormigón endurecido, sin afectar negativamente a la trabajabilidad de la mezcla.

Los superplastificantes de hormigón pueden pertenecer a diversos grupos químicos diferentes, incluidos policarbonatos, policarboxilatos, policarboxilato-éteres e iminisulfonatos. Otros superplastificantes, aunque menos preferidos, se fabrican a partir de condensado de naftaleno sulfonado o formaldehído de melamina sulfonado. Una clase preferida de superplastificantes de hormigón son los policarboxilatos. Un policarboxilato disponible comercialmente es CHE 100 (también aplicado en los datos experimentales) también comercializado bajo el nombre comercial Premium 196 CHRYSO™.

La presente divulgación incluirá normalmente el uso de un superplastificante de hormigón, que cuando está presente a menudo se incorpora a la mezcla a base de cemento en una cantidad (p/p) del 0,1-3%, tal como el 0,2-2%, por ejemplo, el 0,3-1,5%, tal como el 0,3-1%, basado en el peso del cemento.

La expresión "aglutinante cementoso" se refiere al componente de aglutinante de un hormigón u otro producto a base de cemento, donde el aglutinante incluye cemento y opcionalmente otros componentes tal como uno o más materiales puzolánicos (por ejemplo, cenizas volantes, escoria de alto horno, puzolona, sílice pirógena, arcilla calcinada).

El aglutinante cementoso puede comprender cualquier tipo de cemento comúnmente utilizado con fines de edificación o construcción, por ejemplo, cualquiera de los tipos de cemento Portland definidos en ASTM C150 o cualquiera de los tipos de cemento definidos en la norma europea EN 197-1. EN 197-1 especifica cinco tipos diferentes de cemento, a saber:

- Tipo I: cemento Portland, que comprende cemento Portland con hasta el 5% de componentes adicionales menores
- Tipo II: Cementos Portland-composite, que comprenden cemento Portland y hasta el 35% de otros componentes individuales; incluyendo cemento Portland de escoria, cemento Portland de sílice pirógena, cemento Portland de puzolana, cemento Portland de cenizas volantes, cemento Portland de esquisto calcinado, cemento Portland de caliza y cemento Portland de composite
- Tipo III: cemento de alto horno, que comprende cemento Portland y porcentajes elevados de escoria de alto horno.
- Tipo IV: cemento puzolánico, que comprende cemento Portland y hasta el 55% de componentes puzolánicos.
- Tipo V: cemento de composite, que comprende cemento Portland, escoria de alto horno o cenizas volantes y puzolana.

El cemento puede ser gris o blanco, según las propiedades visuales deseadas en el producto terminado. La elección del cemento, por ejemplo, si es gris o blanco, por supuesto, también depende del pigmento particular que se utilice, la cantidad de pigmento que se agrega a la mezcla, así como también, por ejemplo, el precio, ya que el cemento blanco generalmente es más caro que el cemento gris.

Los materiales puzolánicos (puzolanas) son una amplia gama de materiales silíceos o silíceos/aluminosos que tienen escaso o nulo efecto cementoso por sí solos, pero que pueden reaccionar en presencia de agua y compuestos de formación de hidróxido de calcio con propiedades cementosas. Ejemplos de puzolanas que se pueden usar en hormigón, normalmente junto con cemento Portland, incluyen sílice pirógena, cenizas volantes, escoria de alto horno, arcilla calcinada y ceniza de cáscara de arroz.

"Árido" se refiere a cualquier tipo de material en forma de partículas que se usa normalmente en hormigón, incluyendo arena, grava, piedra triturada, escoria, hormigón reciclado o árido sintético. El árido puede ser, por ejemplo, como se describe en la norma europea EN 12620. La composición y distribución de tamaño de árido para cualquier mezcla de concreto dada vienen determinadas por las propiedades deseadas del hormigón terminado, pero normalmente incluyen un árido "fino" tal como arena y, a menudo, un árido "grueso" tal como grava y/o piedra triturada. Si bien es evidente que cualquier tipo de árido contiene partículas de diversos tamaños, un árido "fino" se puede definir como un material que pasa en su mayoría por un tamiz de 4 mm, mientras que un árido "grueso" se puede definir como un material que en su mayoría queda retenido en un tamiz de 4 mm.

"Mejorar la trabajabilidad" se refiere a una mejora de la trabajabilidad de una mezcla a base de cemento preparada según la invención en comparación con una mezcla a base de cemento correspondiente que comprende los mismos componentes, pero sin GCC fino. Se sabe que las partículas finas tales como los pigmentos inorgánicos, GCC y/o GCC fino contribuyen a las propiedades reológicas y de compactación de la mezcla a base de cemento en la que

están presentes, y la presente invención se basa en parte en el descubrimiento de ciertas ventajas inesperadas asociadas a la adición de GCC fino a mezclas a base de cemento que contienen un pigmento. Como se muestra en los ejemplos siguientes, la adición de pigmento se puede incrementar significativamente usando el pigmento en combinación con GCC fino (por ejemplo, BetoFlow® D). Es importante destacar que esto se puede lograr sin pérdida de trabajabilidad. La combinación de pigmento y GCC fino se incorpora normalmente como una sustitución de una parte de las partículas de material de relleno, tales como material de relleno de GCC o materiales puzolánicos. También es posible sustituir parte de la arena/árido fino por pigmento y GCC fino.

GCC fino, cuando se usa según la presente invención, se puede considerar que tiene un efecto de "eliminación de bloques" o "restauración" en el sentido de que la presencia del pigmento en el mortero o la mezcla de hormigón tiene un efecto de "formación de bloques" en términos de una trabajabilidad pobre de la mezcla. De este modo, el uso de una cantidad adecuada de GCC fino en la mezcla da como resultado una mejora significativa de la trabajabilidad a un nivel que es sustancialmente igual o incluso mejor que la trabajabilidad de la mezcla sin ningún pigmento, es decir, "provocando la eliminación de bloques" de la mezcla en términos de trabajabilidad y "restaurando" las propiedades de trabajabilidad deseadas así como la resistencia a la compresión del producto curado.

La trabajabilidad de la mezcla a base de cemento (mortero u hormigón) se puede medir usando, por ejemplo, el "ensayo de embudo en forma de V" y/o el "ensayo de minícono".

El "ensayo de embudo en forma de V" se refiere a un ensayo en el que la viscosidad de la mezcla a base de cemento se determina midiendo el tiempo para que una cantidad específica de la mezcla fluya por completo a través de un embudo normalizado. Cuanto más tiempo tarda la mezcla en pasar a través del embudo, mayor es la viscosidad. Generalmente, resulta deseable que las mezclas a base de cemento de la invención tengan un valor de embudo en forma de V de como máximo 7 segundos, tal como como máximo 6 segundos, por ejemplo, como máximo 5 segundos cuando se utiliza un embudo que tiene las dimensiones proporcionadas a continuación y el procedimiento de ensayo que se indica a continuación. Se ha encontrado que la incorporación de un pigmento inorgánico a un material a base de cemento (por ejemplo, el 2% o más de pigmento en peso de aglutinante cementoso) generalmente conduce a un valor significativamente mayor de embudo en forma V, en muchos casos muy por encima del máximo deseado de 7 segundos. Según la invención, el uso de una cantidad adecuada de GCC fino puede reducir el valor de embudo en forma de V hasta, o incluso por debajo, el valor de una mezcla de referencia comparable sin pigmento ni GCC fino.

El "ensayo de minícono" se refiere a un ensayo en el que se mide el diámetro de la mezcla a base de cemento que se ha dejado dispersar sobre una placa receptora después de que la mezcla haya fluido a través de un cono invertido con una abertura en la parte inferior. Cuanto mayor sea el diámetro, mayor es la fluidez (y menor la viscosidad). Las dimensiones del cono, así como otros detalles del ensayo, se proporcionan a continuación. Generalmente se desea que las mezclas a base de cemento de la presente divulgación tengan un diámetro de mezcla dispersada a base de cemento de al menos 320 mm, tal como al menos 330 mm, preferentemente al menos 340 mm, más preferentemente al menos 350 mm, todavía más preferentemente al menos 360 mm. Sin embargo, la mezcla no debe ser demasiado "fluida" y, por tanto, también se prefiere que el diámetro de la mezcla dispersada no sea superior a 430 mm, preferentemente no sea superior a 420 mm. De este modo, se prefiere que el diámetro de la mezcla en el ensayo de minícono esté dentro del intervalo de 350-430 mm, y más preferentemente dentro del intervalo de 360-420 mm. De manera similar a la situación para el ensayo de embudo en forma de V explicado anteriormente, se ha encontrado que la incorporación de un pigmento inorgánico en un material a base de cemento (por ejemplo, el 2% o más de pigmento en peso de aglutinante cementoso) generalmente conduce a una reducción del valor de mini cono muy por debajo del mínimo deseado de 360 mm. También en este caso, se ha descubierto que el uso de una cantidad adecuada de GCC fino en combinación con un pigmento puede proporcionar una mezcla a base de cemento que contiene pigmento con un valor de minícono dentro del intervalo deseado de 360-420 mm. El valor de mini cono se mide normalmente después de dejar fluir la mezcla durante 30 segundos.

La trabajabilidad de una mezcla a base de cemento se puede medir utilizando tanto el ensayo de embudo en forma de V como el ensayo de mini cono. La trabajabilidad de una mezcla a base de cemento se considera aceptable si el resultado del ensayo de embudo en forma de V es igual o inferior a 7 segundos y si se obtiene un diámetro dentro del intervalo de 360-420 mm en el ensayo de minícono.

El "ensayo de embudo en forma de V" y el "ensayo de minícono" se llevan a cabo de la siguiente manera:

- "Ensayo de minícono": El minícono tiene un diámetro superior de 100 mm, un diámetro inferior de 50 mm y una altura de 150 mm. El ensayo se realiza llenando el minícono con la mezcla de ensayo, después de lo cual el cono se retira de forma lenta. A continuación, se mide el diámetro de flujo después de 30 segundos. Normalmente, el ensayo se repite para que el resultado sea un promedio de dos mediciones. Véanse también las normas EN 12350-2 y EN 12350-8 para el cono de Abrams, que es similar al "mini-cono" descrito en la presente memoria, pero de tamaño doble.
- "Ensayo de embudo en forma de V": El embudo tiene una abertura inferior de 30 x 30 mm y una abertura superior de 30 x 280 mm. El ensayo de embudo en forma de V se puede realizar como se describe en la norma BS EN 12350-9: 2010 ("Testing fresh concrete. Self-compacting concrete. V-funnel test"). Brevemente,

el ensayo implica llenar el embudo, abrir la compuerta en la parte inferior y medir el tiempo que tarda el material en pasar a través del embudo en segundos.

"Mejorar la resistencia a la compresión" ( $R_c$ ) se refiere a una mejora de la resistencia a la compresión de un producto a base de cemento preparado según la invención, en comparación con un producto a base de cemento correspondiente preparado con los mismos componentes pero sin GCC fino, o al menos obtener una resistencia a la compresión que es sustancialmente la misma que la resistencia a la compresión de un producto a base de cemento de referencia comparable que no contiene ni pigmento ni GCC fino. Una resistencia a la compresión que es "sustancialmente la misma" que la de un producto a base de cemento de referencia comparable se refiere a una resistencia a la compresión que es preferentemente al menos el 90% la del producto de referencia, tal como al menos el 92% o al menos el 95% la del producto de referencia. Por tanto, las mezclas a base de cemento preparadas en la presente memoria, después de dejar endurecer, preferentemente dan como resultado productos que tienen una resistencia a la compresión a 1 día y/o 28 días que es al menos el 90% de la resistencia a la compresión de un producto comparable a base de cemento de referencia que no contiene ni pigmento ni GCC fino. Como se describe en los ejemplos a continuación, dicho producto de referencia a base de cemento puede ser uno que comprenda las mismas cantidades de cemento, árido (por ejemplo, arena), agua y superplastificante que un producto preparado según la invención que contiene pigmento y GCC fino, pero en el que el pigmento inorgánico y GCC fino se reemplazan con la misma cantidad en peso de GCC "normal" que tiene un diámetro mediano de partícula en peso superior a 5  $\mu\text{m}$ .

La resistencia a la compresión del producto a base de cemento se puede determinar según la norma europea EN 196-1. La resistencia a la compresión se puede determinar, por ejemplo, 1 día (24 horas), 7 días y/o 28 días después de la colada de la mezcla cementosa (denominada  $R_{c1D}$ ,  $R_{c7D}$  y  $R_{c28D}$ , respectivamente) aplicando el método divulgado en la Norma Europea DIN EN 196-1. La resistencia a la compresión se puede medir el día 1 ("resistencia temprana") y opcionalmente el día 7, mientras que la resistencia a la compresión medida el día 28 se denomina "resistencia convencional". La resistencia a la compresión se mide en MPa como resulta habitual en la técnica, y se puede determinar mediante métodos que son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, según norma EN 196-1.

Preferentemente, la resistencia a la compresión del producto a base de cemento es sustancialmente la misma y preferentemente mejorada, por ejemplo, mejorada en al menos el 2%, tal como en al menos el 3%, al menos el 4% o al menos el 5%, en comparación con la de un producto de referencia a base de cemento como se ha especificado anteriormente, por ejemplo, a 1 y/o 28 días. En algunos casos, la resistencia a la compresión de un producto a base de cemento de la invención se puede mejorar incluso más, tal como hasta el 10% o incluso más.

Resulta evidente que el objetivo de añadir un pigmento a una mezcla a base de cemento es obtener un hormigón o mortero que tenga el color y la saturación de color deseados.

El valor óptico (es decir, el color) del producto a base de cemento se puede determinar según CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB). CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB) es un espacio de color especificado por la *International Commission on Illumination* (Commission internationale de l'éclairage francesa). Las tres coordenadas de CIELAB representan la claridad del color ( $L^*$ , donde  $L^* = 0$  indica negro y  $L^* = 100$  indica blanco difuso), su posición entre rojo/magenta y verde ( $a^*$ , donde los valores negativos indican verde mientras los valores positivos indican magenta) y su posición entre amarillo y azul ( $b^*$ , donde los valores negativos indican azul y los valores positivos indican amarillo). El asterisco (\*) después de L, a y b forma parte del nombre completo con fines diferenciales. Sin embargo, en la presente solicitud, los factores  $L^*a^*b^*$  se pueden usar de manera equivalente con o sin el «\*». El valor  $L^*a^*b^*$  se puede determinar usando un espectrofotómetro DataColor 600, por ejemplo, a 10 y 85 días. En el presente contexto, los valores CIELAB se pueden obtener para ensayos de productos a base de cemento y se pueden comparar, por ejemplo, con productos de referencia a base de cemento.

Se contempla que en los productos a base de cemento de la presente divulgación, el valor  $L^*$  puede disminuir, es decir, dando como resultado un producto más oscuro y más saturado de color, en comparación con lo que sería posible de otro modo en un producto comparable que no contenga GCC fino, al tiempo que se mantiene o mejora la trabajabilidad de la mezcla a base de cemento y la resistencia a la compresión del producto en comparación con una mezcla de referencia y un producto sin pigmento o GCC fino.

Aunque el término "pigmentos" se refiere generalmente a pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos, en el presente contexto, es decir, para uso en productos a base de cemento, se prefieren los pigmentos inorgánicos. Esto se debe al hecho de que, a pesar de que los pigmentos orgánicos pueden tener una mayor intensidad de tinción y pueden resultar ventajosos para otras aplicaciones tales como pinturas o plásticos, en materiales cementosos y, en particular, cuando se usan en exteriores, tienen poca solidez frente a la luz, resistencia a la alterabilidad a la intemperie y resistencia a álcalis.

Los pigmentos inorgánicos para uso en la presente invención pueden ser pigmentos naturales o sintéticos. Los pigmentos inorgánicos se obtienen, de la manera más frecuente, a partir de una fuente mineral natural y son químicamente, de la manera más frecuente, óxidos, sulfuros o sulfatos, en particular óxidos de hierro. El pigmento inorgánico puede ser, por ejemplo, un pigmento de óxido de hierro sintético o natural, un pigmento de óxido de cromo, azul de cobalto, dióxido de titanio o un pigmento de níquel o cromo antimonio y titanio. En caso de que el pigmento

inorgánico sea un pigmento de óxido de hierro sintético, éste, por ejemplo, puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento de óxido de hierro rojo, un pigmento de óxido de hierro negro, un pigmento de óxido de hierro amarillo y un pigmento de óxido de hierro marrón.

Como se ha indicado anteriormente, los pigmentos inorgánicos son generalmente más resistentes a la luz y al ataque químico y son más duraderos en productos a base de cemento que los pigmentos orgánicos, pero debido a su falta de durabilidad en materiales cementosos son menos preferidos. Los pigmentos de color pueden estar disponibles en forma de polvos, líquidos, suspensiones o en forma de gránulos, aunque para los fines de la presente invención estarán normalmente en forma de un polvo fino. Los pigmentos usados para los fines de la presente invención son normalmente pigmentos inorgánicos en forma de polvo o granular, más normalmente en forma de polvo, que tienen un diámetro mediano de partícula expresado en peso típico (d50) dentro del intervalo de 0,2 a 1 µm, por ejemplo, según se determina mediante el método láser utilizando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Beckman Coulter LS 13 320. Los pigmentos inorgánicos para uso en hormigón y mortero se encuentran comercialmente disponibles y son conocidos por los expertos en la técnica.

Como se ha indicado anteriormente, el hormigón o mortero pigmentado de la invención comprenderá generalmente al menos el 2% p/p de pigmento inorgánico en peso de aglutinante cementoso, y comprenderá más normalmente una cantidad mayor, por ejemplo, al menos el 3%, tal como al menos el 4%. Una ventaja importante de la invención es que permite la incorporación de cantidades mayores de pigmento en el hormigón o mortero al tiempo que se mantienen las propiedades de trabajabilidad óptimas en la mezcla húmeda y la resistencia a la compresión óptima en el producto terminado. De este modo, se pueden usar cantidades relativamente grandes de pigmento inorgánico si se desea, por ejemplo, hasta e incluyendo el 30% de pigmento inorgánico en peso de aglutinante cementoso, por ejemplo, hasta e incluyendo el 25%, por ejemplo, tal como hasta e incluyendo el 20%, tal como hasta e incluyendo el 15%, tal como hasta e incluyendo el 12%.

Para su uso en productos a base de cemento, los pigmentos inorgánicos son preferentemente resistentes a álcalis, resistentes a los rayos UV, insolubles en agua, químicamente inertes y resistentes a la intemperie. Los pigmentos aplicados en la presente invención se pueden clasificar según la Norma Activa ASTM C979 o EN 12878.

La densidad de un producto a base de cemento producido según la presente invención se puede determinar según la norma europea EN 12350-6. En general, un producto de mayor densidad tendrá una mayor resistencia a la compresión que un producto similar de menor densidad.

En el presente contexto, el término "agua" se debe entender como cualquier tipo de agua, incluida el agua del grifo.

Cabe señalar que las realizaciones y características descritas en el contexto de uno de los aspectos de la presente invención también se aplican a los otros aspectos de la invención.

La invención se describe ahora con más detalle en los siguientes ejemplos no limitantes.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se preparó una serie de morteros que contenían diversas cantidades de diferentes pigmentos inorgánicos, GCC y GCC fino. Para cada mezcla, se determinaron la trabajabilidad, densidad, color y resistencia a la compresión.

### Materiales y métodos

Aparte de las diferentes cantidades de pigmento, GCC y GCC fino en las mezclas, cada mezcla comprendía los siguientes ingredientes:

- 1350 g de arena (SAN099)
- 415 g de cemento (CEM113)
- 230 g de agua (agua del grifo)
- 1,8 g de aditivo (CHE100)

Cada mezcla se preparó con un contenido total de "finos" de 260 g, donde "finos" en el presente contexto se refiere al GCC, GCC fino y/o pigmento.

"SAN099" es una arena silíceo convencional según se define en la norma EN 196-1.

"CEM113" es un cemento Portland blanco de Lafarge™ designado CEM I 52,5 N CE (CP2 NF) blanc.

"CHE100" es un superplastificante de hormigón de policarboxilato comercializado bajo el nombre Premium 196 CHRYSO™.

El GCC fue Betocarb® de Omya International AG. Betocarb® GCC tiene un valor d50 de 7 µm, una superficie específica Blaine de 467 m2/kg y un contenido de carbonato del 98,7%.

GCC fino fue Betoflow® D de Omya International AG. Betoflow® D GCC tiene un valor d50 de 3 µm, una superficie específica Blaine de 1100 m2/kg y un contenido de carbonato del 98,7%.

5 Los pigmentos utilizados fueron los siguientes:

- Rojo I = PIG 115
- Rojo II = PIG 116
- Rojo III = PIG 127
- Rojo IV = PIG 128
- Amarillo I = PIG 118
- Amarillo II = PIG 129
- Negro I = PIG 117
- Negro II = PIG 126
- Azul I = PIG 124
- Azul II = PIG 125

10

15

La Tabla 2 siguiente da a conocer las especificaciones de PIG 115, 116, 117, 118, 124, 125, 126, 127, 128 y 129. El número de agua específica la cantidad de agua (g/100 g de pigmento) necesaria para lograr una consistencia determinada, basada en la norma EN 196-3. El número para m2/g es la superficie BET, y los números para "<1%", "<25%", "<75%" y "<99%" indican el tamaño del tamiz (µm) a través del cual pasan los porcentajes respectivos (en peso) de los diferentes pigmentos.

20

Tabla 2. Detalles del pigmento

Código	g de agua/100 g de pigmento	m2/g	<1% %	<25% %	<75% %	<99% %	D50 µm	D90 µm	D10 µm	Color y composición
115	33,5	14,8	0,06	0,14	0,66	1,13	0,23	0,86	0,10	Rojo (I) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
116	28,7	9,3	0,07	0,23	0,64	1,04	0,43	0,80	0,13	Rojo (II) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
117	29,5	16,8	0,08	0,50	1,41	20,54	1,00	5,40	0,21	Negro (I) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
118	60,4	15,3	0,04	0,07	0,30	2,21	0,20	0,87	0,06	Amarillo (I) FeOOH
124	42,3	15,1	0,02	0,08	0,32	0,76	0,12	0,69	0,03	Azul (I) Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> S <sub>4</sub> O <sub>20</sub>
125	35,9	15,2	0,03	0,10	0,38	0,83	0,16	0,78	0,04	Azul (II) Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> S <sub>4</sub> O <sub>20</sub>
126	33,4	13,8	0,04	0,21	0,81	1,38	1,31	6,24	0,35	Negro (II) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
127	30,7	10,6	0,08	0,24	0,72	1,21	0,29	0,80	0,11	Rojo (III) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
128	40,8	13,9	0,07	0,20	0,63	1,09	0,34	0,82	0,14	Rojo (IV) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
129	55,2	14,2	0,05	0,10	0,28	2,53	0,24	0,92	0,07	Amarillo (II) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O

El procedimiento general utilizado para preparar las mezclas a base de cemento sometidas a ensayo es el siguiente:

- mezcla de aditivo (superplastificante) y agua en el recipiente de mezcla

- incorporación de cemento + pigmento inorgánico, GCC y/o GCC fino según las especificaciones de la mezcla de ensayo
- mezcla lenta
- incorporación de arena después de 30 segundos
- 5 • mezcla de alta velocidad durante 60 segundos
- interrupción durante 30 segundos y limpieza de los lados
- mezcla de alta velocidad durante 90 segundos

La cantidad de GCC, GCC fino y pigmento en las mezclas se muestra en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3. GCC, GCC fino y composición de pigmentos de las mezclas de ensayo

Numero de muestra	GCC g	GCC fino g	Tipo de pigmento	Pigmento g	Pigmento/- cemento %
1	260	0	-	0	0,00
2	235	0	Rojo I/115	25	6,02
3	219	0	115	41	9,88
4	169	50	115	41	9,88
5	0	170	115	90	21,69
6	260	0	-	0	0,00
7	235	0	Amarillo I/118	25	6,02
8	219	0	118	41	9,88
9	144	75	118	41	9,88
10	119	100	118	41	9,88
11	0	180	118	80	19,28
12	0	192	118	68	16,39
13	260	0	-	0	0,00
14	235	0	Rojo II/116	25	6,02
15	219	0	116	41	9,88
16	194	25	116	41	9,88
17	0	122	116	138	33,25
18	260	0	-	0	0,00

# ES 2 877 749 T3

19	235	0	Negro I/117	25	6,02
20	219	0	117	41	9,88
21	144	75	117	41	9,88
22	0	192	117	68	16,39
23	260	0	-	0	0,00
24	235	0	Amarillo II/129	25	6,02
25	219	0	129	41	9,88
26	159	60	129	41	9,88
27	0	170	129	90	21,69
28	260	0	-	0	0,00
29	235	0	Azul I/124	25	6,02
30	219	0	124	41	9,88
31	169	50	124	41	9,86
32	60	110	124	90	21,69
33	260	0	-	0	0,00
34	235	0	Azul II/125	25	6,02
35	219	0	125	41	9,88
36	179	40	125	41	9,88
37	82	88	125	90	21,69
38	260	0	-	0	0,00
39	235	0	Negro II/126	25	6,02
40	219	0	126	41	9,88
41	179	40	126	41	9,88
42	169	50	126	41	9,88
43	0	170	126	90	21,69
44	260	0	-	0	0,00
45	235	0	Rojo III/127	25	6,02
46	219	0	127	41	9,88

47	179	40	127	41	9,88
48	81	89	127	90	21,69
49	260	0	-	0	0,00
50	235	0	Rojo IV/128	25	6,02
51	219	0	128	41	9,88
52	80	90	128	90	21,69

### Resultados

5 La Tabla 4 a continuación proporciona los resultados de los diversos ensayos y los productos correspondientes, concretamente la trabajabilidad expresada como el valor de mini cono y valor de embudo en forma de V, las propiedades de color expresadas como valores  $L^*a^*b^*$ , aire y agua, la densidad de los productos y los valores de resistencia a la compresión a 1 y 28 días. Los valores de aire y agua se utilizan para calcular la densidad de mortero endurecido a 24 horas ((peso aire/(peso aire - peso agua)) = densidad). Los valores de peso de aire y agua se determinan mediante colada de tres muestras de ensayo (tamaño 4x4x16 cm) y después de 24 horas se pesan los tres morteros en agua y en aire.

Tabla 4. Resultados del ensayo

Numero de muestra	Ensayo de flujo mm Mini cono	Ensayo de flujo s Embudo en forma de V	L 10D fase I	a 10D	b 10D	Aire g	Agua g	Densidad	Rc1D MPa	Rc28D MPa
1	410	5,1	87,9	-0,3	4,3	1754	989	2,29	29,1	52,0
2	310	7,3	49,3	34,3	32,8	1737	976	2,28	28,0	51,7
3	235	60	44,9	34,5	34,0	1726	966	2,27	27,4	51,1
4	360	5,9	42,6	35,4	37,9	1755	992	2,30	29,2	54,4
5	395	4,3	39,0	35,3	38,8	1784	1023	2,34	33,2	59,5
6	410	5,1	87,9	-0,3	4,3	1754	989	2,29	29,1	52,0
7	290	8,3	73,5	7,4	53,7	1730	966	2,26	30,3	53,8
8	195	60	71,0	8,5	55,0	1704	950	2,26	29,1	49,6
9	380	4,9	68,5	9,4	56,5	1765	998	2,30	33,0	62,2
10	410	5	67,3	9,3	56,5	1773	1008	2,32	32,5	58,1
11	370	5	67,1	9,7	56,4	1765	1003	2,32	35,0	60,6
12	405	4,7	66,9	9,7	57,0	1783	1018	2,33	34,0	61,1
13	410	5,1	87,9	-0,3	4,3	1754	989	2,29	29,1	52,0
14	330	7,2	46,5	32,7	22,7	1741	978	2,28	29,3	54,1
15	315	5,8	42,5	34,0	25,5	1738	977	2,28	28,8	53,7

# ES 2 877 749 T3

16	385	4,7	39,9	34,0	26,1	1745	990	2,31	29,2	57,3
17	390	4,5	37,1	34,8	33,3	1794	1032	2,35	32,6	56,9
18	410	5,1	87,9	-0,3	4,3	1754	989	2,29	29,1	52,0
19	280	8	51,0	-0,5	-0,1	1685	933	2,24	26,3	49,5
20	190	60	36,2	0,1	1,0	1693	940	2,25	24,6	50,8
21	360	4,3	46,9	-0,8	-0,1	1712	947	2,24	26,2	51,6
22	370	4,5	34,1	-0,4	-1,0	1738	975	2,28	29,5	50,3
23	360	6,9	88,9	-0,4	4,4	-	-	-	-	-
24	150	60	49,3	34,3	32,8	-	-	-	-	-
25	-	-	44,9	34,5	34,0	-	-	-	-	-
26	345	6	42,6	35,4	37,9	-	-	-	-	-
27	395	4,3	39,0	35,3	38,8	1743	982	2,29	36,6	62,5
28	410	5,1	87,9	-0,3	4,3	-	-	-	-	-
29	300	7,2	73,5	7,4	53,7	-	-	-	-	-
30	240	-	71,0	8,5	55,0	-	-	-	-	-
31	405	6	68,5	9,4	56,5	-	-	-	-	-
32	400	4,7	67,3	9,3	56,5	1776	1006	2,31	26,1	85,2
33	405	6,7	88,2	-0,4	4,3	-	-	-	-	-
34	310	9,7	61,2	5,1	-37,9	-	-	-	-	-
35	225	60	55,6	9,1	-45,2	-	-	-	-	-
36	410	5,1	57,3	8,0	-43,2	-	-	-	-	-
37	365	4,9	49,3	15,1	-53,1	1766	1002	2,31	28,3	77,0
38	380	6,4	88,0	-0,4	4,1	-	-	-	-	-
39	260	9,8	45,2	1,4	0,2	-	-	-	-	-
40	205	60	33,2	2,2	2,8	-	-	-	-	-
41	335	5,5	36,8	1,6	2,2	-	-	-	-	-
42	355	4,9	46,4	0,8	-1,5	-	-	-	-	-
43	320	5,4	33,6	0,9	-1,4	1775	1011	2,3	31,3	59,0
44	410	5,1	89,1	-0,4	4,1	-	-	-	-	-

45	300	6,4	47,7	35,7	33,3	-	-	-	-	-
46	245	60	44,6	35,8	33,4	-	-	-	-	-
47	380	5,8	43,5	36,6	37,2	1747	989	2,3	30,3	58,4
48	345	4,5	40,6	36,1	37,2					
49	390	6,5	88,8	-0,4	4,3	-	-	-	-	-
50	370	5,9	46,1	33,1	24,4	-	-	-	-	-
51	350	5,5	42,3	34,5	27,4	-	-	-	-	-
52	400	3,8	37,7	34,7	31,5	1793	1028	2,3	31,2	63,6

Nota: Las muestras numeradas 1, 6, 13, 18, 23, 28, 33, 38, 44 y 48 de la tabla 4 son idénticas. Sin embargo, para facilitar la comparación, estas muestras de control sin pigmento se enumeran en la tabla 4 junto con las mezclas para cada pigmento individual.

5 Se pueden hacer varias observaciones a partir de los resultados de la Tabla 4 anterior. En primer lugar, es evidente que, para cada pigmento, la adición de pigmento a la mezcla sin la adición de GCC fino como aditivo de "eliminación de bloques" da como resultado peores propiedades de trabajabilidad. Por ejemplo, la adición de 41 g de pigmento sin GCC fino en la mayoría de los casos da como resultado un valor de embudo en forma de V de 60 (que es el valor máximo en este ensayo, es decir, a un tiempo de flujo de más de 60 segundos en el ensayo de embudo en forma de V se le otorga una puntuación de 60 y el ensayo se interrumpe). Además, los resultados del ensayo de minicono, incluso con una adición de pigmento de 25 g, están muy por debajo del valor mínimo deseado de 360 mm sin la adición de GCC fino.

10 Por otro lado, la adición de GCC fino, es decir, la sustitución de una parte del GCC "normal" por GCC fino como se indica en la tabla, en todos los casos restaura las propiedades de trabajabilidad de las mezclas que contienen 41 g de pigmento dentro de los intervalos deseados para ambos, tanto el ensayo de minicono como el ensayo de embudo en forma de V. De manera similar, los resultados para mezclas que contienen cantidades mucho mayores de pigmento muestran que para estas mezclas también la adición de GCC fino permite la preparación de mezclas a base de cemento con altas cantidades de pigmentos junto con el mantenimiento de propiedades de flujo óptimas.

15 Los resultados muestran además que las resistencias a la compresión a 1 y 28 días de los productos preparados usando pigmento y GCC fino son del mismo nivel y en muchos casos incluso mayores que la resistencia del producto de control sin pigmento. En particular, la resistencia a la compresión a 28 días de los productos preparados a partir de mezclas que contienen pigmento y GCC fino es en muchos casos sustancialmente mayor que la del producto de control sin pigmento.

20 Finalmente, los valores L de la tabla anterior demuestran que es posible mediante la presente invención obtener una alta saturación de color y al mismo tiempo mantener la trabajabilidad de las mezclas húmedas y obtener una resistencia a la compresión de los productos terminados que sea comparable o incluso mejor que la de un producto de control no pigmentado.

25 En resumen, para cada pigmento existe una combinación óptima de GCC fino + pigmento para lograr la misma trabajabilidad/fluidez comparable a la muestra 1 sin GCC fino o pigmento. Además, seleccionando una cantidad adecuada de GCC fino, la proporción de pigmento se puede aumentar de forma significativa. Como resultado de ello, el color del producto final se puede mejorar significativamente sin modificar el contenido de agua o mezcla. Además, la resistencia a 1 y 28 días es comparable o mejor que la de la muestra 1.

## REIVINDICACIONES

1. Un producto a base de cemento preparado a partir de una mezcla de un aglutinante cementoso, un árido, un pigmento inorgánico, agua, opcionalmente un superplastificante de hormigón y carbonato cálcico finamente triturado (GCC) que tiene un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) en el intervalo de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , en donde la cantidad en peso del GCC fino está en el intervalo del 50% al 300% del peso de pigmento inorgánico.
2. Un método para preparar un producto a base de cemento, que comprende mezclar un aglutinante cementoso, un árido, un pigmento inorgánico, agua, opcionalmente un superplastificante de hormigón y carbonato cálcico finamente triturado (GCC) que tiene un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) en el intervalo de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , en donde la cantidad en peso del GCC fino está en el intervalo del 50% al 300% del peso de pigmento inorgánico.
3. El método de la reivindicación 2, en donde la cantidad en peso del GCC fino está en el intervalo del 60% al 280% del peso de pigmento inorgánico, tal como del 70% al 250%, por ejemplo, del 80% al 200%.
4. El método de la reivindicación 2 o 3, en donde el GCC fino tiene un d50 en el intervalo de 0,5-4,9  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,6-4,8  $\mu\text{m}$ , tal como 0,8-4,7  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,9-4,6  $\mu\text{m}$ , tal como 1,0-4,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 1,0-4,0  $\mu\text{m}$ .
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en donde el GCC fino se añade en una cantidad eficaz para proporcionar a la mezcla un valor de ensayo de mini-cono en el intervalo de 350-430 mm, preferentemente 360-420 mm y un valor de ensayo de embudo en forma de V de como máximo aproximadamente 7 segundos.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en donde la mezcla comprende al menos el 2% p/p del pigmento inorgánico en peso de aglutinante cementoso, por ejemplo, al menos el 3%, tal como al menos el 4%.
7. El método de la reivindicación 6, en donde la mezcla comprende hasta el 30% de pigmento inorgánico en peso del aglutinante cementoso, por ejemplo, hasta e incluyendo el 25%, por ejemplo, hasta e incluyendo el 20%, tal como hasta e incluyendo el 15%, tal como hasta e incluyendo el 12%.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en donde el pigmento inorgánico se selecciona del grupo que consiste en un pigmento de óxido de hierro sintético o natural, un pigmento de óxido de cromo, azul de cobalto, dióxido de titanio y un pigmento de níquel o de cromo antimonio titanio.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el pigmento inorgánico es un pigmento de óxido de hierro sintético seleccionado del grupo que consiste en un pigmento de óxido de hierro rojo, un pigmento de óxido de hierro negro, un pigmento de óxido de hierro amarillo y un pigmento de óxido de hierro marrón.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-9, en donde el GCC fino es carbonato cálcico finamente triturado natural (NGCC fino).
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-10, en donde el aglutinante cementoso comprende un cemento hidráulico, por ejemplo, cemento Portland, y opcionalmente al menos un componente aglutinante adicional seleccionado del grupo que consiste en cenizas volantes, escoria de alto horno, puzolana, sílice pirógena y arcilla calcinada.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-11, en donde la mezcla comprende además carbonato cálcico triturado (GCC) que tiene un diámetro mediano de partícula expresado en peso (d50) mayor de 5  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ .
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-12, en donde la mezcla a base de cemento se deja curar para obtener un producto a base de cemento que tiene una resistencia a la compresión a 1 día y/o 28 días que es de al menos el 90% de la resistencia a la compresión de la de un producto comparable a base de cemento de referencia que no contiene pigmento ni GCC fino.