



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2263667 C 2002/02/26

(11)(21) **2 263 667**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1999/03/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/09/15

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/02/26

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C09C 3/00, C04B 16/12, C09B 67/02

(72) Inventeurs/Inventors:

FORTIN, Daniel, CA;
JACOLET, Marie-Paule, CA;
ROBERTS, Mark, CA;
JUNGK, Axel E., DE

(73) Propriétaire/Owner:

AXEL J. SOCIÉTÉ EN COMMANDITE, CA

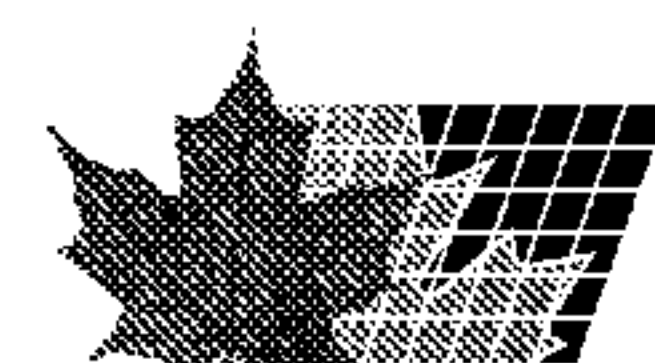
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDES DE FABRICATION DE GRANULES DE PIGMENTS ET DE COLORATION DE BETON

(54) Title: PROCESSES FOR MANUFACTURING PIGMENT GRANULES USED IN THE COLOURING OF CONCRETE

(57) Abrégé/Abstract:

Procédé pour la préparation de granulés de pigments comprenant les étapes suivantes: a) obtention d'un mélange, sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte, ledit mélange comprenant au moins un pigment et au moins un liant choisi dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique lors du séchage, le ou les liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons, et b) séchage dudit mélange. Les granulés obtenus sont résistants à l'humidité et servent de colorant pour les bétons.



ABRÉGÉ

Procédé pour la préparation de granulés de pigments comprenant les étapes suivantes:

- a) obtention d'un mélange, sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte, ledit mélange comprenant au moins un pigment et au moins un liant choisi dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique lors du séchage, le ou les liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons, et
- b) séchage dudit mélange.

Les granulés obtenus sont résistants à l'humidité et servent de colorant pour les bétons.

PROCÉDÉS DE FABRICATION DE GRANULÉS DE PIGMENTS
ET DE COLORATION DE BÉTON

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un procédé pour fabriquer des granulés de pigments et les granulés ainsi obtenus. Un autre objet de la présente invention est relatif à un procédé pour colorer le béton et d'autres matériaux avec les granulés obtenues par le procédé selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par granulés des agglomérations et agrégations de matière d'un diamètre moyen compris entre 30µm et 2mm, à l'origine à l'état pulvérulent, et /ou à l'état de suspension et/ou en solution.

L'expression "pigments" désigne des colorants inorganiques et /ou organiques, y inclus les pigments blancs, comme par exemple le dioxyde de titane, les divers oxydes de fer rouges, jaunes, bruns, noirs et leurs mélanges, les noirs de carbone, l'oxyde de chrome, de manganèse et /ou les spinelles de cobalt et autres.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "béton" est relatif à la matière première, contenant entre autre, avant sa mise en réaction chimique: du ciment ou d'autres liants hydrauliques, et/ou des cendres volantes, des silicates, des sables et/ou des agrégats et d'autres composants, pour par exemple la fabrication de parpaings, de plaques, de tuiles, de pavés, de pavés autobloquants et pour la réalisation de liaison en béton. Mais le terme "béton" englobe aussi du mortier au ciment, des composés en fibre de ciment et d'autres articles contenant à l'origine du ciment et /ou des liants hydrauliques.

Le béton est un matériau de construction ayant fait ses preuves, qui sous forme de béton de parement, satisfait également à des buts esthétiques. La coloration de la masse de béton pour fabriquer du béton de

parement donne à ce dernier une teinte durable, qui nécessite pratiquement aucun entretien pendant des années.

À l'opposé, les surfaces de béton, décorées par application d'une couche de peinture, doivent être repeintes à de courts intervalles.

5 On utilise du béton coloré par exemple pour des façades, des plaques, des pavés, des tuiles, des remblais antibruit, des murs de soutient, des digues, des ponts et des constructions similaires, et sous forme de mortier coloré et de crépi, également pour la décoration de façades.

10 Le béton est coloré avec des pigments inorganiques et plus récemment avec des pigments organiques. À titre d'exemple, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, et le carbone ont fait leurs preuves comme pigments adaptés pour le béton. Plus particulièrement, des pigments à base de carbone, et d'oxyde de fer, se sont avérés très efficaces dans la pratique.

15 La fabrication de béton coloré soulève cependant des problèmes. La poudre de pigments dégage de la poussière et son utilisation salit les hommes, les machines et les locaux.

20 En raison de la finesse de leurs particules, les pigments stockés dans des silos perdent très rapidement leur fluidité. Ils ne peuvent plus être retirés des silos que très difficilement, à un coût considérable en appareils et en hommes.

Pour la même raison, leur dosage par des transporteurs à vis, et des rainures vibrantes, est très délicat.

25 ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Selon l'état de la technique, on a essayé de résoudre les problèmes impliqués par l'utilisation de pigments en poudre, à savoir l'apparition de poussière lors du stockage notamment dans les silos (ensilage) et lors du dosage automatique, en utilisant pour la coloration du
30 béton des pâtes de pigments aqueuses. Les pâtes de ce type contiennent

le plus souvent environ 30 à 70% d'eau en tant que milieu porteur ainsi que des produits tensioactifs.

Les avantages résultant de l'utilisation de pâtes de pigments aqueuses par comparaison avec les poudres de pigments sont cependant accompagnés d'inconvénients importants.

Dans la pratique, les pâtes ne peuvent être stockées longtemps dans des silos ou dans d'autres récipients à grandes dimensions parce qu'elles se divisent par ségrégation des composants et conduisent partiellement à des dépôts fixes.

En raison de la haute teneur en eau, les frais d'emballages sont doublés pour des pâtes de pigments aqueuses. Il en est de même des frais de transport pour la partie « eau » dans ces pâtes. Un autre inconvénient provient de ce que les pâtes de ce type ne sont pas utilisables lorsque l'humidité propre du sable et des agrégats pour la préparation du béton est telle que toute adjonction d'eau, même sous forme de pâtes de pigments aqueuses, détériore de façon intolérable la consistance du béton; cette situation se produit très fréquemment sur les chantiers de plein air. De plus, les substances tensioactives et les dispersants utilisés dans ces pâtes augmentent très souvent les efflorescences dans le béton coloré.

Dans le domaine de la coloration des laques et des matières synthétiques, les inconvénients évoqués ci-dessus ont pu être minimisés en utilisant les pigments sous forme de granulés et non sous forme de pâtes ou de poudres.

Ainsi, et plus particulièrement dans l'industrie des matières synthétiques, des pigments nuisibles à la santé sont utilisés depuis de nombreuses années presque exclusivement, sous forme de granulés.

La fabrication et l'utilisation de granulés sont maintenant traditionnelles dans de nombreuses domaines de l'industrie humaine (cf H.Rumpf dans "Chemie-Ing.-Technik", 30, 1958, n° 3, n°4, n°5; W.C. Peck dans "Chemistry and Industry ", livraison du 20.12.1958, pp 1674 et suiv.;

en ce qui concerne la granulation par fusion, cf U.A.W. Boretzky in "Fette-, Seifen-, Anstrichmittel", n°4, 1967).

Ainsi, les briquettes se sont imposées dans le domaine du charbon et des minerais.

5 Pour le papier carbone, l'on utilise des micro-capsules. Dans le domaine agricole, le fourrage est stocké dans les silos sous forme de granulats compacts. Dans le domaine des laques, on utilise des concentrés de pigments de nitrocelluloses, exempts de poussière qui se dissolvent parfaitement dans des solvants. Dans le domaine du caoutchouc, le noir de
10 carbone est utilisé sous forme de granulés obtenus par agrégation. Du PVC est utilisé sous forme de granulés perlés obtenus par atomisation et séchage de ses suspensions aqueuses.

La coloration du béton par des pigments sous forme de granulés fait aussi partie de l'état de la technique.

15 Le brevet FR-A-2450273 décrit des granulés perlés contenant des pigments à base de carbone sec, mais en même temps, à une teneur en eau de 59%, avec peu de poussière. Ces granulés sont utilisés pour colorer le ciment.

20 Le brevet européen EP-A-0268645 et son équivalent aux Etats-Unis (US-A-4 946 505) et au Canada (CA-A-1 291 849) décrivent la coloration de béton à l'aide des pigments en granulés, à l'exception de granulés comprimés ou briquetés, qui se composent d'un ou plusieurs pigments, les pigments à base de carbone seul étant exclus, et obligatoirement, d'un ou plusieurs liants, favorisant la dispersion des
25 pigments dans le béton. Les liants spécifiques décrits dans ce document sont bien délimités. Par comparaison aux bétons colorés avec des pigments purs et sans additif, ils peuvent provoquer une augmentation des efflorescences dans le béton.

30 Comme tous ces liants dans les granulés mentionnés sont facilement solubles dans l'eau, l'impact de l'humidité atmosphérique est critique. En particulier dans les usines de béton proches de chambres à vapeur, l'humidité dissout ces liants et provoque une agglomération

importante de ces granulés, et la formation conséquente de boules assez dures pendant le stockage de ces granulés et même pendant leur utilisation. Ces boules ne se dispersent pas dans le béton et bloquent l'installation de dosage.

5 De plus, le brevet EP-A-0 268 645 enseigne que:

- 10 - l'utilisation de pigments sous forme de granulés est désavantageuse, car les forces de dispersion exercées sur les granulés pendant le mélange des différents composés pour former le béton coloré sont insuffisantes et ont, comme résultat, la formation de tâches de pigment et de nids de pigments proche, de la surface du béton ainsi coloré,
- 15 - les pigments sous forme de granulés, sont insuffisamment dispersifs, manquent de pouvoir colorant et doivent être dosés en plus grande quantité que des poudres pour arriver au même résultat,
- 20 - les pigments sous forme de leurs granulés contenant du liant ne démontrent pas de propriétés dispersives améliorées, et finalement,
- que l'humidité présente dans le béton ne suffit pas pour dissoudre les granulés contenant un liant.

25 Selon les brevets DE-4336613-C1 et US-A-5 484 481 de "Bayer AG, Leverkusen DE" on peut produire et utiliser des granulés pour la coloration du béton, en préparant un mélange de différents pigments inorganiques avec au moins un liant, pour la plupart déjà mentionnés dans le brevet US-A-4 946 505, en formant une poudre cohésive et en produisant
30 par compactage sous certaines conditions de pression contrôlée, des flocons, qui par la suite sont broyés et granulés par agglomération. Les désavantages de ces granulés résident dans leur haute instabilité

mécanique et dans la formation de produits pulvérulents et de poussière; les granulés selon ce procédé ne coulent pas librement et ne se prêtent donc pas à un dosage automatique dans des systèmes courants et simples.

5 De plus, les granulés de pigments obtenus selon ce procédé compliqué ne présentent aucun avantage par rapport aux granulés obtenues par le procédé selon le brevet US-A-4 496 505.

10 Le brevet Européen EP-A-0 802 241 de la société Bayer AG décrit un procédé de granulation, similaire au procédé de compactage ci-dessus mentionné, pour le pigment de noir de carbone, avec les mêmes inconvénients.

Le brevet Européen EP-A-0 697 379 décrit en termes généraux la formation des granulés dans un "fluid bed dryer".

15 Le brevet EP-A-0 657 511 décrit une forme particulière du brevet US 4.496.505, en utilisant comme liants des sucres qui appartiennent aux substances polyhydroxilées décrites dans le brevet US-A-4 495 505 quoique les sucres utilisés soient reconnus pour modifier de façon négative les propriétés des bétons.

20 Le brevet DE-A-4223598-A1 décrit une forme particulière du brevet US 4.496.505 en proposant des polyphosphates comme liants, qui promeuvent la dispersion des pigments dans le béton. En même temps ces granulés ne coulent pas librement et démontrent encore une abrasion élevée, et avec cela, beaucoup de poussière.

25 Le brevet EP-A-0 518 152 utilise des sels solubles comme liants pour les granulés et comme agent, qui promeut la dispersion des pigments dans le béton. Mais, comme ces granulés aussi, ne sont pas stables mécaniquement; ils amènent encore beaucoup de poussière et ne coulent pas librement.

30 Le brevet EP-A-0 507 046 décrit des granulés pour la coloration du béton, dont "l'avantage" se trouve dans un processus supplémentaire d'agglomération de granulés, une fois que ces granulés ont été préparés selon le procédé de "spray granulation". Aussi, ce procédé ne donne pas

de résultats satisfaisants en ce qui concerne l'écoulement libre de ces granulés, l'absence de poussière et la simplicité du procédé. En fait, il s'agit d'une version plus compliquée du procédé décrit dans le brevet EP-A-0 482 450, qui utilise certains sels comme liants dans un procédé de granulation par agglomérations, sans que le processus de "spray granulation" soit requis.

Le brevet EP-A-0 482 449 décrit des granulés de pigments inorganiques, qui contiennent des impuretés déjà présentes dans les pigments lors du processus de fabrication de ces pigments, c'est-à-dire des sels inorganiques. Ce brevet revendique tout procédé de coloration du béton avec des granulés, déjà décrits dans la littérature précédente et contenant des pigments (oxydes de fer). En pratique, les granulés selon ce brevet présentent les mêmes inconvénients que les granulés du brevet précédant en ce qui concerne les problèmes de poussière et le manque d'écoulement libre.

Le brevet EP-A-0 395 872 décrit des granulés d'oxyde de fer noir, fait par "spray granulation" d'une suspension aqueuse de cet oxyde avec une substance organique instable, qui en pratique fonctionne comme agent dispersant pour la préparation de la suspension aqueuse à haute teneur en pigment (50-75%), comme le décrit déjà le brevet US-A-4 946 505; après granulation, le dispersant est détruit par un procédé supplémentaire thermique, qui doit être appliqué après la "spray granulation" à de très hautes températures.

De tous ces procédés, seul le procédé décrit dans le brevet EP-A-0 268 645, a gagné une importance commerciale, malgré ses inconvénients.

OBJET ET RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention a principalement les trois objets suivants, à savoir la mise à disposition:

- a) d'un nouveau procédé, simple et moderne, permettant la préparation de nouveaux granulés de pigments dépourvus des inconvénients des granulés selon l'état de l'art;
- b) d'un procédé permettant la coloration de béton mais aussi celle des plastiques et des peintures à l'aide de ces nouveaux granulés de pigments; et
- c) de nouveaux granulés de pigments exempts de poussière, coulant librement, non hygroscopiques, et ne formant pas, en présence d'humidité, d'agglomérats, permettant une manipulation automatique facile et se dispersant bien dans le matériau à colorer.

Les granulés selon l'invention sont libres de poussière, coulent librement, ne sont pas hygroscopiques et ne forment pas d'agglomérats en présence d'humidité. De plus, ces nouveaux granulés, contrairement aux préjugés mentionnés en lignes 23 à 52, colonne 2 du brevet US-A-4 946 505, se dispersent bien dans le béton avec la même force colorante que celles des granulés du brevet US-A-4 946 505, que celles des pigments correspondants sous forme de poudres et ils se dispersent bien dans le médium à colorer. Par ailleurs, les granulés selon l'invention présentent un avantage supplémentaire par rapport à ceux contenant des dispersants, dans la mesure où ils n'influencent pas négativement l'élimination mécanique d'eau dans les bétons humides.

De plus, les granulés de l'invention sont, à l'exception d'impuretés, exempts de dispersants et/ou de tensioactifs, ou d'autres composés chimiques, solubles dans l'eau, entre autres, comme cela est le cas pour ceux décrits dans le brevet US-A-4 495 505, qui contiennent des liants permettant de promouvoir la dispersion des granulés dans le béton.

Cette caractéristique révèle une importance particulière car les additifs solubles dans l'eau ont pour effet de promouvoir les efflorescences du béton coloré et influencent souvent de façon négative le durcissement du béton. De tels additifs sont désavantageux pour le matériau à colorer, en particulier lorsqu'il s'agit de béton.

À l'opposé, les granulés selon l'invention dépourvus de liants dispersants et solubles dans l'eau, évitent la promotion des efflorescences dans le béton et la formation de boules dures, insolubles en béton, pendant leur stockage, et sous l'effet d'humidité. Les liants non solubles et inactifs contenus dans les granulés selon l'invention n'exercent pas d'effets négatifs générés par les additifs de l'art antérieur sur le durcissement du béton.

10 Le premier objet de la présente invention est atteint grâce à un procédé pour la préparation de granulés de pigments comprenant les étapes suivantes:

a) obtention d'un mélange, sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte, ledit mélange comprenant au moins un pigment et au moins un liant choisi dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, le ou les liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons; et

20

b) séchage dudit mélange.

Le deuxième objet de la présente invention est atteint grâce à un procédé pour la coloration du béton utilisant comme colorants des pigments en granulés obtenus par le procédé conforme au premier objet de l'invention.

Le troisième objet de la présente invention est atteint grâce à des granulés de pigments contenant:

30 - moins de 20% d'eau;

10

- de 79 à 99,95% de pigment;
- de 0,05 à 15% de liants choisis dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, lesdits liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons,

10

les pourcentages étant des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total du granulé de pigments.

De préférence, les granulés de pigments selon l'invention, contiennent moins de 4% d'eau et de 81 à 99,95% de pigments.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

20 La préparation des granulés de pigments passe par l'étape préalable de préparation d'un mélange sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte, ledit mélange comprenant au moins un pigment et au moins un liant organique de nature particulière.

Le mélange contient éventuellement un ou plusieurs additifs pour bétons.

De préférence, le liquide utilisé pour la préparation du mélange est de l'eau.

10a

Les liants utilisés dans la préparation du mélange sont:

- les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, et plus particulièrement,
- les résines et/ou systèmes de résines utilisables, pour la fabrication de vernis et/ou de peintures, de préférence comme liants,

10 le ou les liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le mélange contient en outre des additifs chimiques réagissant avec le liant au cours du séchage du dit mélange.

On recherche plus particulièrement les liants qui, par séchage et/ou par réaction chimique et/ou par présence d'additifs réactifs, deviennent insolubles et forment un
20 film stabilisant les caractéristiques mécaniques des granulés sans nuire à leur pouvoir colorant, lesdits liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le liant utilisé est choisi dans le groupe constitué par les polyacrylates, les _____

copolymères du styrène et d'acides polyacryliques, les vinyles acrylates, les copolymères de styrène et d'acrylate, les copolymères de l'anhydride de l'acide maléique et les latex utilisés en peintures, tels que ceux décrits à titre d'exemple dans le tableau suivant:

5

Compagnie	Nom du produit	Formulation
Rhom and Haas	Multilobe* 200	100% acrylique
	Rhoplex*I 545	acrylique
	Rhoplex* 3427	acrylique
	Rhoplex* fastrack 2706	acrylique
Reichhold	Synthemul* 40-423-00	acrylique
	Arolon* 850 w 45	acrylique
Zeneca	Neocryl* A-6037	acrylique
	Neocryl* BT-175	
Nacan	Resyn* 7448	vinyle acrylique
	Resyn* 2550	100% acrylique
Dow	DA* 30NA*	100% acrylique
	DA* 42NA*	styrène acrylique

De préférence les liants sont présents sous la forme d'une suspension ou d'une émulsion aqueuse.

Sous encore une autre forme de l'invention on utilise comme liants, des résines ou d'autres composés chimiques qui forment des films insolubles dans de l'eau pendant le séchage par réaction avec des additifs réactifs.

10

* marque de commerce

Selon une forme particulièrement avantageuse de réalisation de l'invention, on utilise des liants avec une capacité de dispersant très bien développée. Ceci permet d'obtenir des mélanges constitués de liquide, de préférence de l'eau, de pigments, de liants dispersants et d'autre additifs avec une très grande concentration volumétrique de pigments; ces liants sont utilisés avec des additifs réactifs qui par réaction chimique avec le ou les liants, notamment par réticulation, deviennent insolubles dans
10 l'eau et résistants aux intempéries et forment des films et stabilisent les propriétés mécaniques des granulés sans pourtant nuire à la force colorante.

De façon avantageuse, le liant est choisi parmi les résines et les systèmes de résines utilisables pour la fabrication de vernis et/ou de peinture.

Les liants, avec une haute capacité dispersive particulièrement bien adaptés pour la formation de films insolubles dans l'eau et dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons, par réaction de réticulation avec des
20 additifs réactifs, sont les acides polymères sous leurs formes acides, les acides polymères sous leur forme partiellement neutralisée et les acides polymères sous leur forme neutralisée. Plus particulièrement, il s'agit des acides polycarboxyliques et des polyacrylates. À titre d'exemple d'acides polymères et polycarboxyliques, le Carbopol* et la Série K*-700 de BF-Goodrich, à l'état partiellement neutralisé.

On peut aussi utiliser des catalyseurs volatils qui sont des dispersants et des tensioactifs.

30 * marques de commerce

12a

À titre d'exemple de polyacrylates, sous leur formes acides ou partiellement neutralisés comme l'Acrysol* G-111 de (Rhom and Hass), ou comme certains polyacrylaes vendus par Allied Colloids, BASF.

Des liants organiques ayant des propriétés plastifiantes et/ou tensioactives avant séchage, mais pas après séchage sont aussi adaptés.

Si cela s'avère nécessaire, il est possible d'utiliser en plus d'autres liants non gênants pour le béton.

10

20

* marque de commerce

La quantité de liant présente dans les granulés varie entre 0,05 à 15% en poids par rapport au poids total d'un granulé, de préférence entre 0,5 à 8% en poids et plus particulièrement entre 0,8 et 5% en poids.

5 Le mélange contient en poids de 0,1 à 15% de liant par rapport au poids de pigments présents dans le mélange.

Selon un mode préférentiel de l'invention, le ou les liants possède(nt), avant séchage, des propriétés plastifiantes et/ou tensioactives et ces propriétés ne sont plus présents après séchage.

10 Sous une autre forme de l'invention, on utilise avec ces liants des catalyseurs, c'est-à-dire des substances, qui, au cours de l'étape de séchage aboutissant à la granulation, sont complètement évaporées et potentiellement récupérés par réfrigération des vapeurs et réutilisés. Ces catalyseurs dits "volatils" ont comme fonction, de faciliter la dispersion des pigments dans le mélange liquide et ils permettent d'arriver à une plus
15 haute concentration volumétrique de pigments dans ledit mélange. Ceci est important pour le diamètre des granulés que l'on peut avoir, surtout dans une granulation de séchage par atomisation, mais aussi pour la quantité de liquide qui doit être évaporée, pour obtenir un certaine quantité de granulés, qui est ainsi réduite.

20 Le catalyseur est présent dans le mélange à raison de 0,1 à 15% en poids par rapport au poids du pigment présent dans le mélange.

Ces catalyseurs volatils permettent d'augmenter sensiblement la teneur en pigment des mélanges contenant des pigments, des liants et d'autres additifs. Il s'agit par exemple des alcools aminés, comme l'AMP, le
25 Surfynol* 61 (Mélange secret), les Surfynol* CT-171*, CT-111, CT 121 et CT-131, les diols acétylénique, la triéthylamine, le T-Amine WR500*, l'acide acétique, ou tout autre dispersant qui s'évapore pendant le processus de séchage.

L'AMP présente un intérêt particulier comme catalyseur volatil.

* marques de commerce

De façon particulièrement avantageux du point de vue économique, le catalyseur volatil est récupéré au cours de l'étape de séchage et recyclé dans le procédé. Selon un mode avantageux de réalisation, le catalyseur volatil est récupéré par réfrigération.

5 Les additifs chimiques réactifs, qui eux aussi peuvent avoir des propriétés dispersantes, et qui réagissent avec lesdits liants en formant des films insolubles dans l'eau par réticulation pendant et/ou par le processus de séchage et qui permettent, d'augmenter sensiblement la teneur en pigment des mélanges comprenant des pigments, des liants et des additifs
10 sont, à titre d'exemple, des polyols tels que les polyoéthylènes glycols (Macol* BASF) et/ou les oligomères de l'éthylène glycol, du propanediol, du butanediol, du pentanediol, du pentaerythrite, du triméthylolpropane, du α -Naphtholbenzein, du 2-(2-hydroxyethoxy)phénol, du 1,3-dihydroxyacetone dimer, du 1,8-dihydroxyantraquinone, de l'anthrarufin, de l'acide 3,5 dihydroxybenzoic, du 1,5-dihydroxynaphtalene, du 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethylpropionate des acétylènes comme du Surfinol* 104, du Surfinol* 104 PG50, du Surfinol* 104 DPM, du Surfinol* 104 E, du Surfinol*104 BC, du Surfinol* 400 Séries (Air Products), du silicone glycol (BASF corp.), des sucres et des polyuréthanes modifiés tels
15 que EFKA* 452 de LUBRIZOL.
20

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les additifs chimiques réactifs sont utilisés dans une quantité de 0,1 à 15% par rapport au poids des pigments présents dans le mélange.

25 Dans certains cas, il est avantageux d'ajouter aux mélanges mentionnés un régulateur de pH pour optimiser les effets des liants et des additifs. À titre d'exemple de régulateur de pH, l'acétate de sodium, les carbonates, le NaOH, les sels d'ammonium, et l'acide sulfurique.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange contenant préféablement de l'eau, des liants, éventuellement des

* marques de commerce

catalyseurs dispersants volatils et/ou des additifs chimiques réactifs, et des pigments, peut contenir un ou plusieurs additifs utiles pour le béton.

Les granulés de pigments obtenus selon l'un des procédés de l'invention, sont utilisables pour la coloration de béton ou d'autres matériaux. Ils contiennent notamment de l'eau, les pigments ci-dessus mentionnés, des liants sous formes de leurs films insolubles dans de l'eau et, éventuellement, d'autres additifs utiles pour le béton.

La quantité de catalyseur volatil introduite dans le mélange, mais absente dans le granulé, varie de 0 à 15% en poids par rapport au poids d'un granulé.

La quantité d'additifs réactifs et de réticulants introduits dans le mélange avant séchage représente de 0 à 15% en poids d'un granulé.

Les pigments utilisés pour la préparation du mélange sont de nature organique et/ou inorganique. Parmi les pigments inorganiques, on choisira de préférence les pigments du groupe des oxydes de manganèse, des oxydes et des hydroxydes de fer, des oxydes de chrome, des dioxydes de titane, des noirs de carbone et des spinelles, notamment des spinelles de cobalt. On peut utiliser des pigments exclusivement organiques, exclusivement inorganiques et des mélanges de pigments organiques et inorganiques.

Sont bien adaptés, pour le procédé de coloration selon l'invention, des granulés fins, ayant une taille comprise entre 30 μ et 3mm, de préférence entre 35 μ et 2mm, plus particulièrement entre 40 et 500 micromètres et surtout des granulés entre 40 μ et 400 μ obtenus par séchage et granulation d'un mélange contenant:

- a) une phase, de préférence de l'eau;
- b) des pigments tels que ceux décrits ci-dessus, et éventuellement d'autres additifs appropriés ;
- c) des liants décrits ci-dessus; et
- d) éventuellement des catalyseurs, tels que ceux décrits ci-dessus et

- e) éventuellement des substances réactives ci-dessus décrites pour la réticulation de liants.

Les granulés de pigments obtenus contiennent:

- 5
- moins de 20 % d'eau;
 - de 79 à 99,95 % de pigment; et
 - de 0,05 à 15 % de liants choisis dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le
- 10 séchage,

les pourcentages étant des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total du granulé.

- 15 De préférence, les granulés de pigments contiennent moins de 4% d'eau et de 79 à 99,95% de pigments.

D'autres granulés représentatifs de l'invention contiennent:

- 20
- moins de 10 % d'eau;
 - de 39,5 à 44,98 % de pigment;
 - de 0,025 à 7,5 % de liants choisi dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage ; et
 - jusqu'à 50 % d'additifs pour bétons,

- 25 les pourcentages étant des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total du granulé.

Les granulés de pigments obtenus ont de préférence la forme de perles.

- 30 Les mélanges de granulés de pigments obtenus selon l'un des procédés de l'invention contiennent au moins 90% de perles ayant une taille comprise entre 40 et 400 microns.

Selon l'état de la technique, il existe une multitude de manières, pour fabriquer des pigments en granulés à partir de mélanges sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte. Les granulés conformes à l'invention peuvent être obtenues de différentes manières par séchage d'un mélange de liant, de pigments, de liquide, de préférence d'eau, éventuellement de catalyseurs volatils et /ou d'additifs réactifs et en cas de besoin d'autres additifs.

Il est par exemple possible d'appliquer sur un tambour une fine couche de ce type de mélange en forme de pâte, qui sera séchée puis broyée en granulés très fins.

Il est également possible d'appliquer une fine couche de ce type de mélange en forme de pâte sur une bande de séchage métallique où le mélange sera séché, puis broyé en granulés fines.

Une autre manière de procéder consiste à préparer le mélange et à l'extruder à l'aide d'une extrudeuse selon le procédé dit "spaghetti" ou "cheveux d'anges" couramment utilisé dans l'industrie alimentaire des pâtes, en le séchant ensuite par de l'air chaud ou par mise en contact avec une surface chaude et en broyant les fils "spaghetti" obtenus.

Encore une autre manière de produire les granulés selon l'invention consiste à doser de toutes petites gouttes de ce mélange sur une surface chauffée et à séparer ces petites gouttes séchées de la surface .

La forme préférée des granulés conformes à l'invention est le granulat perlé.

Lesdits granulés perlés sont obtenus par l'intermédiaire d'un séchoir à pulvérisation avec des buses à une ou plusieurs têtes, respectivement des disques pulvérisateurs placés dans une tour de pulvérisation, à partir de mélanges de liquides ci-dessus décrits.

Les granulés perlés se présentent sous forme de micro-granulés; 90% des particules de pigments ont une taille comprise entre 20 à 500 μ , en particulier une taille comprise entre 40 et 400 μ .

Il s'est avéré, ce qui est étonnant et contre l'enseignement de l'art antérieur, que les granulés indiqués ci-dessus se dissolvent bien dans le béton bien que la dispersion de ces pigments soit réalisée en l'absence de liants qui promeuvent la dispersion des granulés dans le béton, comme stipulé dans le brevet US-A-4 946 505.

De plus, ils se dispersent de façon homogène dans le béton de sorte que le béton de parement est parfaitement coloré sans taches ou nids de couleur. Leur utilisation est également économique car avec une quantité déterminée de pigments en granulés, l'on obtient une coloration de même intensité qu'avec une quantité identique de pigments en poudre. Par comparaison à une coloration par des pigments purs et pulvérulents, le béton coloré avec les granulés selon l'invention ne démontre pas ou pas plus d'efflorescences, et le plus souvent, moins d'efflorescences qu'avec les granulés connus contenant des dispersants comme liants pour stabiliser les granulés.

Les granulés produits et utilisés conformément à l'invention s'écoulent librement d'un silo et n'ont point tendance à s'agglomérer ni à former des agglomérats. Ils sont facilement transportés par des moyens pneumatiques. En même temps, ils sont moins sensibles à l'humidité et moins aptes à former des agglomérations ou boules dures, que les granulés contenant des dispersants solubles dans l'eau ou même hygroscopiques comme liants.

Le maniement des granulés selon l'invention ne dégage pratiquement aucune poussière. Ils sont du point de vue du maniement supérieurs aux granulés de l'art antérieur. Ainsi, les procédés de production et d'utilisation conforme à l'invention sont particulièrement adaptés à une coloration automatique et propre, plus particulièrement du béton. De ce fait, ils sont d'excellente utilisation dans la pratique.

L'invention sera explicitée plus en détail à l'aide des exemples suivants:

Exemple 1Fabrication, selon le procédé de l'invention, de granulés perlés contenant de l'oxyde de Fer noir, Magnétite(Fe_3O_4)

5 Un mélange en suspension composé pour 55,4% du poids d'oxyde de fer noir et par 1,6% du poids de liant d'un copolymère de l'acide polyacrylique avec du styrène, de 0,6% d'amino méthyle propanol comme catalyseur volatile et pour le reste d'eau, est séché à l'aide d'air comprimé par pulvérisation sur une installation de séchage par pulvérisation à flux opposé et équipée d'une buse de pulvérisation.

10 La température d'entrée de l'air de séchage est entre 240° et 325°C et la température de sortie de l'air entre 115° et 130°C.

 Le produit obtenu est un granulé perlé et 98% des perles ont une taille comprise entre 45 μ et 375 μ .

15 Ces granulés coulent librement, sont exempts de poussière et ont une humidité résiduelle comprise entre 0,3 et 1,3%. La densité en vrac est comprise entre 0,81 et 1,04 g/l.

 Les granulés perlés ainsi obtenues, présentent une taille moyenne de grain variant entre 150 et 200 μ et démontrent une bonne stabilité mécanique.

20

Exemple 2Fabrication de granulés perlés selon le procédé de l'invention à partir de l'oxyde de fer rouge (Hématite)

25 À partir d'une mélange en suspension aqueuse composé de:0,9% de liant, un copolymère de l'acide polyacrylique avec du styrène, 1,13% d'amino méthyle propanol comme catalyseur volatile, de 60% d'oxyde de fer rouge et pour le restant d'eau, sont fabriqués des granulés perlés de la même manière que décrite pour l'exemple 1. La température d'entrée de

30

l'air de séchage est comprise entre 280° et 340° C; la température de sortie de l'air se situe entre 110° et 170°C.

5 Les granulés obtenus sont grossiers, 78% des granulés ont une taille comprise entre 355 μ et 45 μ , coulent librement et sont exempts de poussière. Leur humidité résiduelle est comprise entre 0,3 et 0,1% et la densité en vrac se situe entre 0,800 et 1,100 g/l.

Exemple 3

10 Fabrication de granulés perlés selon le procédé de l'invention, à partir de l'oxyde de fer jaune (Goethite)

15 À partir d'un mélange en suspension aqueuse composé de: 0.9% de liant, un copolymère de l'acide polyacrylique avec du styrène, 1,13% d'amino méthyle propanol en catalyseur volatil, 40% d'oxyde de fer jaune et pour le restant d'eau, des granulés perlés sont fabriqués de la même manière que décrite pour l'exemple 1. La température d'entrée de l'air de séchage est comprise entre 280° et 340° C, la température de sortie de l'air est comprise entre 110° et 170°C.

20 Les granulés obtenus sont grossiers, 78% des grains ont une taille comprise entre 355 μ et 45 μ , coulent librement et sont exempts de poussière. Leur humidité résiduelle est comprise entre 0,3 et 2,9 % et la densité en vrac se situe entre 500 et 1.100 g/l.

Exemple 4

25

Dans une bétonnière (de type Masa) d'un volume de 1,25 m³, sont mélangés pendant 1,5 minutes, 1024 kg de sable et d'agréats et 10,4 kg d'oxyde de fer noir sous forme de granulés perlés tels qu'obtenus dans l'exemple 1. On ajoute 183 kg de ciment (du Portland artificiel) et à l'aide
30 d'un automate, la quantité d'eau requise, qui seront homogénéisés pendant

1,5 minutes avec le mélange. La bétonnière est ensuite vidée et le mélange est utilisé pour la fabrication de pavés en béton.

Exemple comparatif 4a

5

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 4. À la place des granulés perlés obtenus conformément à l'invention, l'on utilise la même quantité (10,4 kg) d'oxyde noir de fer sous forme de granulés avec un liant qui promeut la dispersion du pigment dans le béton, à savoir du Granufin Onyx* de la Société Davis.

10

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures. Dans le béton humide on ne constate pas de différence de couleurs.

15

On constate que le béton sec, coloré avec du Granufin Onyx* porte à sa surface une mince couche laiteuse significative du phénomène d'efflorescence.

Exemple de comparaison 4b

20

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 4. À la place des granulés perlés obtenus conformément à l'invention, l'on utilise la même quantité (10,4 kg) d'oxyde noir de fer sous forme de poudre (Bayferrox* 330 de la Soc. Bayer AG).

25

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures. Ni dans le béton humide ni dans le béton sec, on ne constate de différence de couleurs.

* marques de commerce

Exemple 5

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 4. Pour la coloration, il est utilisé ici 11,3 kg de granulés perlés rouges conformes à l'exemple 2.

5

Exemple de comparaison 5a

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 5. Pour la coloration, il est utilisé ici 11,3 kg de pigments sous forme de granulés avec un liant qui promeut la dispersion du pigment dans le béton, à savoir le Granufin Terracotta^{*} de la Société Davis.

10

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures obtenus dans l'exemple 5 avec ceux obtenus dans l'exemple 5a.

15

Ni dans le béton humide ni dans le béton sec on ne constate de différence de couleurs.

Exemple de comparaison 5b

20

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 5. Pour la coloration, il est utilisé ici 11.3 kg des pigments sous forme de poudre utilisées pour la production des granulés selon exemple 2.

25

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures obtenus dans l'exemple 5 avec ceux obtenus dans l'exemple 5b. Ni dans le béton humide ni dans le béton sec, on ne constate de différence de couleurs.

30

* marque de commerce

Exemple 6

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 5. Pour la coloration, il est utilisé ici 11,3 kg de granulés perlés jaunes conformes à l'exemple 3.

5

Exemple de comparaison 6a

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 5. Pour la coloration, il est utilisé ici 11,3 kg de pigments sous forme de granulés avec un liant qui promeut la dispersion du pigment dans le béton à savoir le Granufin Maize^{*} de la Société Davis.

10

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures obtenus dans l'exemple 6 avec ceux obtenus dans l'exemple 6a. Ni dans le béton humide ni dans le béton sec on ne constate de différence de couleurs.

15

Exemple de comparaison 6b

Il est procédé de la façon décrite à l'exemple 5. Pour la coloration, il est utilisé ici 11,3 kg de pigments jaune sous forme de la poudre, utilisée pour la production des granulés selon exemple 3.

20

L'on compare ensuite les teintes des bétons humides et celles des pavés séchés pendant 24 heures obtenus dans l'exemple 6 avec ceux obtenus dans l'exemple 6b. Ni dans le béton humide ni dans le béton sec on ne constate de différence de couleurs.

25

30

* marque de commerce

Exemple 7

5 On prépare un mélange aqueux composé de 150,00ml d'eau, de 6,00g de K-702* comme liant réticulant, de 1,32g de propylène glycol comme additif réactif et de 1,50g d'AMP-95 comme catalyseur volatil; on ajoute 0,44g de NH_4OH (25%) pour obtenir un pH de 8, et 143g de pigment jaune (Goethite).

10 Par une pipette, ce mélange a été mis sous forme de petites gouttes sur une plaque de verre et séché à 110°C. Après séchage, on a obtenu de petites perles d'un diamètre d'environ 1 mm. Mises dans de l'eau pendant 72 heures, 10g de ces perles ne se décomposèrent pas.

Exemple 8

15 On prépare un mélange aqueux composé de 150,00ml d'eau, de 10,00g de K-702* comme liant réticulant, de 2,19 g de propylène glycol comme additif réactif et de 2,20g d'AMP-95 en catalyseur volatil; on ajoute 2,00g de $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ pour obtenir un pH de 8, et 303g de pigment rouge (Hématite).

20 Par une pipette, ce mélange a été mis sous forme de petites gouttes sur une plaque de verre et séché à 110°C. Après séchage, on a obtenu de petites perles d'un diamètre d'environ 1 mm. Mises dans de l'eau pendant 72 heures, 10g de ces perles ne se décomposèrent pas.

25 Exemple 9

30 On a mélangé à sec dans un récipient de 5l, avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de granulés jaunes de l'exemple 7 pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau. Le tout fut mélangé encore pour 2 minutes. Le

* marques de commerce

mortier obtenu fut versé dans une forme carrée avec une profondeur de 3 cm. La forme fut conservée à la température ambiante pour 24 heures. Le corps en mortier fut alors démoulé.

5

Exemple de comparaison 9a

On a mélangé à sec dans un récipient de 5l, avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de granulés jaunes contenant un liant, qui promeut la dispersion du pigment dans le béton, à savoir le Granufin Maize* de la Soc. Davis Colors, pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau.

10

Le tout mélangé encore pour 2 minutes puis le mortier obtenu versé dans une forme carrée avec une profondeur de 3 cm. La forme fut conservée à la température ambiante pour 24 heures.

15

Le corps en mortier sorti de sa forme.

Exemple de comparaison 9b

On a mélangé à sec dans un récipient de 5l, avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de pigment d'oxyde de fer jaune sous forme de poudre, qui a servi à produire les granulés jaunes de l'exemple 9, contenant un liant qui promeut la dispersion du pigment dans le béton, à savoir le Granufin Maize* de la Soc. Davis Colors, pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau. Le tout fut mélangé encore pendant 2 minutes.

20

25

Le mortier obtenu fut versé dans une forme carrée avec une profondeur de 3 cm. La forme a été conservée à la température ambiante pour 24 heures. Puis, le corps en mortier a été sorti de sa forme.

*marques de commerce

Les corps en mortier des exemples 9, 9a et 9b furent comparés en couleur: il n'y avait pas de différences significatives.

Exemple 10

5

On a mélangé à sec dans un récipient de mélange de 5l avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de granulés jaunes de l'exemple 8 pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau. Le tout fut mélangé encore pendant 2 minutes. Le mortier obtenu a été versé dans une forme carré avec une profondeur de 3 cm. La forme a été conservée à la température ambiante pour 24 heures. Le corps en mortier a été sorti de sa forme.

10

Exemple de comparaison 10a

15

On a mélangé à sec dans un récipient de mélange de 5l avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de granulés rouges contenant un liant qui promeut la dispersion du pigment dans le béton, le Granufin Terracotta* de la Soc. Davis Colors, pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau. Le tout a été mélangé encore pendant 2 minutes. Le mortier obtenu a été versé dans une forme carrée avec une profondeur de 3 cm. La forme a été conservée à la température ambiante pour 24 heures. Le corps en mortier a été sorti de sa forme.

20

Exemple de comparaison 10b

25

On a mélangé à sec dans un récipient de mélange de 5l avec l'aide d'un mélangeur genre Hobarth en vitesse 4, 540 g de sable blanc avec 3,5 g de pigment d'oxyde de fer rouge sous forme de poudre, qui servait à produire

* marque de commerce

les granulés de l'exemple 10 pendant 60 sec. Puis on a ajouté 140 g de ciment blanc et 56 ml d'eau. Le tout fut mélangé encore pendant 2 minutes. Le mortier obtenu a été versé dans une forme carrée avec une profondeur de 3 cm. La forme a été conservée à la température ambiante pour 24 heures.

5 Puis le corps en mortier fut sorti de sa forme.

Les corps en mortier des exemples 10, 10 a et 10 b furent comparés en couleur: il n'y avait pas de différences significatives.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de granulés de pigments comprenant les étapes suivantes:
 - a) obtention d'un mélange, sous forme d'une suspension liquide, d'une émulsion et/ou d'une pâte, ledit mélange comprenant au moins un pigment et au moins un liant choisi dans le groupe constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique lors du séchage, le ou les liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons, et
 - b) séchage dudit mélange.
2. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange comprend en outre au moins un additif pour béton.
3. Procédé pour la préparation de granulés de pigments selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange obtenu dans l'étape a) est sous forme d'une suspension aqueuse, d'une émulsion aqueuse et/ou d'une pâte aqueuse.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant est choisi dans le groupe constitué par les résines et les systèmes de résines utilisables pour la fabrication de vernis et/ou de peinture.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange contient en outre des additifs chimiques réagissant avec le liant au cours du séchage du dit mélange.
6. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendications 5, caractérisé en ce que les additifs réactifs réagissent par réticulation avec le

liant en formant des films insolubles dans l'eau pendant et/ou par le processus de séchage.

- 5 7. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liant devient, par séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, insoluble et forme un film stabilisant les caractéristiques mécaniques des granulés sans nuire au pouvoir colorant des dits pigments.
- 10 8. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit liant est choisi dans le groupe constitué par les acides polymères sous forme acide, les acides polymères sous forme partiellement neutralisée et les acides polymères sous forme neutralisée.
- 15 9. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 8, caractérisé en ce que les acides polymères sont choisis dans le groupe constitué par les acides polycarboxyliques et les polyacrylates.
- 20 10. Procédé pour la préparation de granulés, selon la revendication 9, caractérisé en ce que les acides polymères sont choisis dans le groupe constitué par le Carbopol*, Néocryl*, la série K-700* et l'Acrysol* G-111.
- 25 11. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le liant est choisi dans le groupe constitué par les copolymères du styrène et d'acides polyacryliques, les vinyles acrylates, les copolymères de styrène et d'acrylates, les copolymères de l'anhydride de l'acide maléique et les latex utilisés en peinture.

* marque de commerce

12. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le liant possède, avant séchage, des propriétés plastifiantes et/ou tensioactives et en ce que ces propriétés ne sont plus présentes après séchage.

5

13. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit mélange contient en poids de 0,1 à 15 % de liant par rapport au poids de pigments présents dans ledit mélange.

10

14. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que les additifs chimiques réagissant avec le liant au cours du séchage du dit mélange sont choisis dans le groupe constitué par les polyols, les polyéthylènes glycols et/ou les oligomères de l'éthylène glycol, du propanediol, du butanediol, du pentanediol, du pentaerythrite, du triméthylolpropane, du α -Naphtholbenzein, du 2-(2-hydroxyethoxy)phénol, du 1,3-dihydroxyacetone dimer, du 1,8-dihydroxyantraquinone, du anthrarufin, de l'acide 3,5 dihydroxybenzoic, du 1,5-dihydroxynaphtalene, du 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethylpropionate, des acétylènes, du silicone glycol, des sucres et d'autres composés polyhydroxylés.

15

20

15. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 14, caractérisé en ce que les additifs chimiques réagissant avec le liant au cours du séchage du dit mélange sont choisis dans le groupe constitué par le Surfinol* 104, le Surfinol* 104 PG50, le Surfinol* 104 DPM, le Surfinol 104 E, le Surfinol* 104 BC et le Surfinol* 400 Séries.

25

16. Procédé pour la production de granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisé en ce que les additifs réactifs sont

30

* marque de commerce

utilisés en quantité de 0,1 à 15% par rapport au poids des pigments présents dans le mélange.

5 17. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que le mélange comprend en outre au moins un catalyseur volatil.

10 18. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 17, caractérisé en ce que le catalyseur volatil est un composé chimique permettant d'augmenter la concentration volumétrique des pigments dans ledit mélange et s'évaporant pendant l'étape de séchage du mélange.

15 19. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 18, caractérisé en ce que le catalyseur volatil est récupéré au cours de l'étape de séchage.

20. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 19, caractérisé en ce que le catalyseur volatil est récupéré par réfrigération.

20 21. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que les catalyseurs volatils récupérés sont recyclés dans le procédé.

25 22. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que le catalyseur volatil est un dispersant et un tensioactif.

23. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 22, caractérisé en ce que le catalyseur est un alcool aminé.

30

24. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'alcool aminé est choisi dans le groupe constitué par

l'AMP, le Surfynol* CT-171, le Surfynol* CT111, le Surfynol* CT 121, le Surfynol CT 131, les diols acétyléniques, la triéthylamine, le T-Amine WR500 et l'acide acétique.

5 25. Procédé pour la préparation de granulés selon la revendication 24, caractérisé en ce que le catalyseur est l'AMP.

10 26. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 17 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur est présent dans le mélange dans une quantité de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids du pigment présent dans le mélange.

15 27. Procédé pour la production de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que le pigment est un pigment inorganique.

20 28. Procédé pour la production de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que le pigment est un pigment choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de manganèse, les oxydes et les hydroxydes de fer, les oxydes de chrome, les dioxydes de titane, les noirs de carbone et les spinelles.

25 29. Procédé pour la production de granulés selon la revendication 28, caractérisé en ce que le pigment est choisi dans le groupe des spinelles de cobalt.

30. Procédé pour la production de granulés par séchage selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 caractérisé en ce que le ou les pigments utilisés sont des pigments organiques.

* marques de commerce

31. Procédé pour la production de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que le ou les pigments utilisés sont des mélanges de pigments organiques et de pigments inorganiques.

32. Procédé pour la préparation de granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisé en ce que les granulés sont obtenus au moyen d'une granulation par pulvérisation dans l'étape de séchage dudit mélange.

10

33. Procédé pour la préparation de granulés, selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé en ce que ledit mélange comprend en outre au moins un régulateur de pH.

20

34. Procédé pour la préparation de granulés, selon la revendication 33, caractérisé en ce que le régulateur de pH est choisi dans le groupe constitué par l'acétate de sodium, les carbonates, NaOH, les sels d'ammonium et l'acide sulfurique.

35. Procédé pour la coloration du béton utilisant comme colorants des pigments en granulés obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 34.

36. Granulé de pigments contenant:

- moins de 20% d'eau;
 - de 79 à 99,95% de pigment; et
 - de 0,05 à 15% de liants choisis dans le groupe
- constitué par les composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, lesdits liants étant choisis de façon que les

30

films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons,

les pourcentages étant des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total du granulé.

5

37. Granulé de pigments selon la revendication 36, caractérisé en ce qu'il contient moins de 4% d'eau et de 81 à 99,95% de pigments.

38. Granulé de pigments contenant:

10

- moins de 10% d'eau;
- de 39,5 à 49,945% de pigment`;
- de 0,025 à 7,5% de liants choisi dans le groupe constitué par les

composés organiques qui forment des films insolubles après séchage et/ou par réaction chimique accompagnant le séchage, lesdits liants étant choisis de façon que les films formés soient dépourvus de pouvoir dispersif dans les bétons; et

15

- jusqu'à 50% d'additifs pour bétons,
- les pourcentages étant des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total du granulé.

20

39. Granulé de pigments selon l'une quelconque des revendications 36 à 38, caractérisé en ce que le liant est choisi parmi les résines et les systèmes de résines utilisables pour la fabrication de vernis et/ou de peinture.

25

40. Granulé de pigment selon la revendication 39, caractérisé en ce qu'il contient de 0,5 à 8% de liant.

41. Granulé de pigment selon la revendication 40, caractérisé en ce qu'il contient de 0,8 à 5% de liant.

30

42. Granulé selon la revendication 41, de taille comprise entre 30 micromètres et 3 mm.

43. Granulé selon la revendication 42, de taille comprise entre 35 micromètres et 2mm.

5

44. Granulé selon la revendication 43, de taille comprise entre 40 et 500 micromètres.

45. Granulé selon la revendication 44, de taille comprise entre 40 et 400 micromètres.

10

46. Granulé selon l'une quelconque des revendications 36 à 45, caractérisé en ce qu'il est en forme de perle.

15

47. Mélange de granulés de pigments selon la revendication 46 contenant au moins 90% de perles ayant une taille comprise entre 40 et 400 microns.