

Desarrollo de nuevos procesos de
tintura y potenciadores del color para la
valorización de granito y pizarra.

Acrónimo: GRAPICOLOR



INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA

Cehegín, Murcia, 30 de marzo de 2019

ÍNDICE

OBJETIVO DEL INFORME	3
PERFIL DE BÚSQUEDA.....	3
BASES DE DATOS DE PATENTES	3
BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS	4
PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN.....	4
OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS	4
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	5

En Cehegín, Murcia, a 30 de marzo de 2019

1. OBJETIVO DEL INFORME

El presente informe tiene como finalidad informar a las empresas del sector del mármol, piedra y materiales de las últimas novedades científico-tecnológicas que han sido desarrolladas en el ámbito temático del **DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE TINTURA Y POTENCIADORES DEL COLOR PARA LA VALORIZACIÓN DE GRANITO Y PIZARRA**. Se trata de identificar y extraer la información publicada en las distintas bases de datos y fuentes de información consultadas.

2. PERFIL DE BÚSQUEDA

- BASES DE DATOS DE PATENTES

INVENES: base de datos de invenciones en español de la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM). Con el objetivo de difundir la información tecnológica contenida en los documentos de patentes y una cobertura nacional, INVENES contiene información sobre patentes y modelos de utilidad españoles y latinoamericanos así como sobre diseños industriales españoles.

ESPACENET: Base de datos de la Oficina Europea de Patentes que proporciona acceso gratuito a más de 80 millones de documentos de patente (solicitudes, patentes concedidas, traducciones, modelos de utilidad, etc.) publicados desde 1836, en más de 90 países.

- 3 de 18 -

- BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

ScienceDirect: Science Direct es una colección multidisciplinar que ofrece acceso al texto completo de más de 12 millones de artículos y a más de 59 millones de resúmenes de artículos de todos los campos de la ciencia.

ICYT: base de datos del CSIC que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología.

- PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

TESEO: tesis doctorales leídas en las universidades españolas.

Tesis en Red: tesis doctorales de treinta universidades españolas a texto completo.

Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes: ofrece acceso a aquellas tesis o sobre lenguas hispánicas defendidas con éxito en cualquier país del mundo.

DART-Europe: acceso global a las tesis doctorales europeas.

OPENTHESIS

OATD: open access theses and dissertations.

CDTI: <https://www.cdti.es/index.asp?MP=7&MS=25&MN=3&IDR>

CORDIS: constituye el principal portal y repositorio público de la Comisión Europea para difundir información sobre todos los proyectos de investigación financiados por la Unión Europea y sus resultados de toda clase.

- OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS

SEIMED: es la parte de la Red Enterprise Europe Network que ofrece sus servicios a las pequeñas y medianas empresas de la Comunidad Valenciana y la Región de Murcia.

Su objetivo es ayudar a las PYME a desarrollar su pleno potencial y su capacidad innovadora a través de la internacionalización, la transferencia de tecnología y el acceso a financiación.

- RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo del proyecto es obtener nuevos productos en base a procesos de tintura y recubrimiento para la valorización de granito y pizarra, haciéndose énfasis en: 1) obtención de granitos y pizarras coloreados según las tonalidades deseadas en el mercado manteniendo su valor y aspecto natural, 2) utilización de productos que aseguren la calidad y seguridad de las piedras coloreadas en sus principales usos, 3) productos de tintura y potenciadores de color con nuevos aditivos y resinas para mejorar la durabilidad del material final en relación a la exposición a la radiación UV, agentes climáticos, agentes químicos y 4) procesos de potencial aplicación industrial a gran escala.

El problema actual de la industria extractiva del granito que se quiere resolver en este proyecto consiste en que, dentro de las explotaciones mineras, el material obtenido en las zonas más superficiales de las canteras presenta tonalidades más intensas debido a la alteración en un ambiente oxidativo, perdiéndose esta propiedad cuando se avanza en la extracción en profundidad. El material extraído en esta zona más superficial es el que presenta las tonalidades de colores deseadas actualmente en el mercado, mientras que las tonalidades del granito menos superficial no tienen apreciación en el mercado por su apariencia estética. Al no poder venderse estas piezas, numerosas explotaciones son abandonadas al llegar a un cierto nivel, a partir del cual sigue existiendo material sano (incluso con mejores propiedades mecánicas) pero de inferior atractivo estético y escaso valor comercial.

La pizarra en cambio suele ser de color negro azulado o negro grisáceo, pero se pueden encontrar también variedades rojas y verdes. La ampliación de estas gammas de color (con efectos satinados y mates) permitiría dar un valor añadido a este material y así ampliar sus usos con finalidades decorativas en el sector de la construcción y satisfacer exigencias y necesidades de mercado.

La problemática de la coloración de las piedras naturales no es exclusivo de los granitos y de las pizarras, como es el caso de las serpentinatas o mármoles por ejemplo, pero en este proyecto está enfocado al grupo de los granitos por una parte (granitoides en sentido amplio, migmatitas y gneises) en el que existe un especial interés para la modificación del color, debido a la mayor abundancia en la naturaleza de variedades con tonos gris claros, frente a las variedades con tonos más intensos y llamativos, por lo cual su precio en el mercado es notablemente

inferior. Por otra parte, el proyecto está enfocado a pizarra, piedra que presenta un problema similar al del granito por tener un mercado restringido debido a su color. Además, los granitos de colores claros contienen minerales transparentes como el cuarzo que permiten la reflexión de la luz desde niveles profundos, lo que asegura un resultado estéticamente más natural de la tinción y mayor durabilidad del efecto, en comparación con otros tipos de rocas mucho más opacas, como los mármoles, en las que el efecto de la tinción tendría efecto sólo en la superficie. Una ventaja adicional de los granitos frente a los mármoles en este sentido, es que admiten mucho mejor los tratamientos en medio ácido.

Para resolver la problemática de la coloración del granito y la pizarra se trabajará en dos líneas en paralelo. La primera es vía el uso de colorantes y la segunda es mediante recubrimientos con pigmentos, resinas y aditivos. Con respecto al granito natural de base, el estudio se centrará especialmente en coloreados de tonos pálidos (sobre todo en la gama del amarillo al rojo) a los cuales la tinción permitiría intensificar el color del feldespato potásico, consiguiendo colores de apariencia natural pero estéticamente más atractivas a las originales, proporcionándole un mayor valor comercial. En el caso de la pizarra, el proyecto se centrará en la obtención de piezas con tonalidades satinadas verde-negro, azul-negro y/o rojo-negro o bien tonalidades mates con cada uno de estos tres colores: verde, azul y/o rojo.

En el desarrollo innovador de uso de colorantes para la coloración de granito y pizarra, se pretende que estos colorantes una vez aplicados reaccionen con los minerales que forman el granito (cuarzo, feldespato y mica) y la pizarra (sericita, moscovita, clorita y cuarzo), de modo que se consiga un resultado estable y duradero, a la vez que penetrativo de modo que se consiga un resultado estable y duradero, a la vez que penetrativo a escala microscópica. Se utilizarán colorantes que también se emplean en la industria textil, en piel y en cosmética capilar. Los colorantes se presentan en forma de polvo y el vehículo para poder aplicarlos en granito y pizarra puede ser mediante un solvente orgánico o agua. De esta manera se pretende obtener un proceso de coloración que se pueda emplear a escala industrial.

También se realizará en paralelo el desarrollo innovador de recubrimientos con la utilización de pigmentos con el mismo objetivo final. Los pigmentos son partículas, también utilizadas en pinturas, tintes de industria gráfica y etiquetado, en los cuales también se necesita un vehículo para su aplicación en granito y pizarra. Las opciones que se considerarán como vehículo en el caso de los pigmentos son

resinas y/o solventes (tanto orgánico o en base agua). Por lo tanto, se desarrollarán nuevas formulaciones que incluirán varios elementos (resinas, solventes, agentes reológicos, dispersantes, antiespumantes, etc.). Una vez obtenida la formulación se obtiene un potenciador de color para el cual se determinará el mejor proceso de aplicación. El método de deposición de las nuevas formulaciones sobre granito y pizarra se estudiará en función de las propiedades reológicas del recubrimiento, para garantizar una óptima aplicabilidad evitando el tanto el goteo como el exceso de sólidos que derivarían en una difícil aplicación y la presencia de defectos superficiales en el material final.

Para ambas vías de investigación y desarrollo previamente descritas, se trabajará inicialmente a escala de laboratorio (dosificaciones y pruebas de coloración en muestras de granito y pizarra) y luego a nivel industrial (ajuste de la formulación de laboratorio a escala industrial). La validación de los resultados en cada nivel se hará según los ensayos estándar de la industria química, para las nuevas formulaciones, y según los ensayos estándar de la industria del granito y la pizarra. La investigación pretende aprovechar la oportunidad para definir buenas prácticas en el proceso de tinción y normalizar criterios para separar estas buenas prácticas de las fraudulentas. Hay que tener en cuenta que en la actualidad estas prácticas no son aceptadas o tienen una muy mala imagen, al considerarlas una adulteración de un producto natural, mientras que son asumidas como normales no sólo en muchos productos artificiales (cerámica, piedra aglomerada) sino también en productos naturales como la madera. Este rechazo viene motivado en buena medida por la ausencia de información de los tratamientos y productos aplicados y la ausencia de garantías de resistencia y estabilidad, lo cual se evidencia también en que no existe normativa específica nacional o internacional, para el estudio de la durabilidad de tinciones en piedra natural. Por tanto, un objetivo adicional del proyecto será la definición de métodos de ensayo que permitan garantizar la durabilidad y la adecuación al uso de las piedras tintadas o pigmentadas.

En la actualidad, para el mercado del granito y de la pizarra no existen el tipo de productos que se desean obtener con este proyecto, con las prestaciones descritas, el respaldo de calidad y durabilidad ni la opción de uso industrial. Este conjunto de elementos es particularmente innovador dentro de la industria interesada. GRAPICOLOR les permitirá a los socios ofrecer una solución con el respaldo que el desarrollo de estos productos se realice sobre una base de investigación y desarrollo tecnológico que posibiliten la adecuada coloración y garanticen su funcionalidad y durabilidad, como medio de aumentar sostenible y fiablemente el

valor del recurso mineral. De esta manera se contribuye a una utilización de los recursos y materias primas más eficiente, permitiendo una explotación más completa de canteras ya abiertas sin generar descartes de piezas por un aspecto estético.

1. OBJETIVOS CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS E INNOVACIONES TECNOLÓGICAS DEL PROYECTO

1.1 Objetivos del proyecto definidos de forma explícita y concreta

El objetivo del proyecto es obtener un sistema de tratamiento del granito y la pizarra (recursos naturales) para poder añadir valor en variedades, en el caso del granito que, por su apariencia estética, no tienen apreciación en el mercado. Las tonalidades más apreciadas del granito son las negras, amarillas y rojas; junto con algunos tonos de azul y verde. Pero en la industria de la extracción del granito predominan en volumen los colores grises, cuyo valor es el más bajo. La zona más superficial es donde se encuentran los granitos coloreados y la zona más profunda es donde se encuentra el granito gris. En el caso de la pizarra, el objetivo es obtener una nueva gama de productos que mejoren la competitividad frente a productos sustitutivos. Dentro de la industria de la pizarra se comercializan también pizarra multicolor donde se puede encontrar tonalidades verdes, azules y rojas. Esta pizarra multicolor se encuentra solamente en un número muy limitado de canteras a nivel mundial y no se encuentran en las canteras nacionales.

Granito:



- 8 de 18 -

Color menos deseado

Colores más deseados

El desarrollo de este proyecto también tiene como objetivo fomentar la explotación dentro de una misma cantera de granito hasta mayor profundidad, en vez de abandonarla y abrir una nueva cantera con el daño que esto implica en superficie.

Pizarra:



Color actual



Ejemplos de colores a conseguir

Junto con estos nuevos productos se tendrá que determinar nuevos procesos de aplicación industrializables y definición de métodos de ensayo que permitan garantizar la durabilidad y la adecuación al uso de las piedras tintadas o pigmentadas (sugerencia de normativas de calidad).

Por lo tanto, los objetivos específicos de GRAPICOLOR son:

Nuevos productos:

1. Nuevos recubrimientos y tinturas para modificar el color de los granitos y las pizarras, respondiendo a los requerimientos del material según su aplicación final. Para aplicaciones interiores se pretende conseguir un material final con resistencia al calor (en el caso de encimeras de granito con los tratamientos a estudiar) y a los productos de limpieza (resistencia a ácidos, bases y agentes oxidantes). Para aplicaciones exteriores el objetivo es obtener materiales con resistencia a la radiación ultravioleta, a la lluvia y a las heladas.
2. Nuevos productos de granito coloreados para su aplicación en recubrimientos interiores, recubrimientos exteriores o suelos.
3. Nuevos productos de pizarra coloreados para su aplicación en cubiertas, recubrimientos exteriores, recubrimientos interiores o suelos.
4. Fichas con pautas de buenas prácticas en la utilización de los nuevos productos para tinturas y recubrimientos (complemento a los productos desarrollados).

Nuevos procesos:

5. Nuevos procesos de tintura con colorantes para el granito y la pizarra para su aplicación en recubrimientos interiores, recubrimientos exteriores, cubiertas o suelos.
6. Nuevos procesos de recubrimientos con pigmentos y resinas para el granito y la pizarra para su aplicación en recubrimientos interiores, recubrimientos exteriores, cubiertas o suelos.

Nuevas sugerencias de normativa:

7. Nuevos criterios de evaluación para granito y pizarra coloreados, independientemente del método de tinción o pigmentación, para asegurar su calidad en referencia a las mismas piedras naturales no tratado para el uso deseado.
8. Nuevos criterios de evaluación para granito y pizarra coloreados para asegurar su seguridad según uso deseado (por ejemplo: ensayos a cumplir o sugerencia de normativa a cumplir para asegurar que no exista pérdida de sustancias utilizadas para la coloración durante el uso o que las piezas de granito tratadas no vean afectada sus propiedades mecánicas debido a la tinción o pigmentación)
9. Nuevos criterios de evaluación para asegurar su durabilidad, en especial frente al daño por luz (UV).

El interés de este proyecto se centra por una parte, en los granitos, para sus usos aplicación en recubrimientos interiores, recubrimientos exteriores o suelos, sin descartar otros potenciales usos de este material que puedan surgir en una evaluación más profunda durante la ejecución del mismo. Por otra parte, el uso de la pizarra se extiende en cubiertas, recubrimientos exteriores, recubrimientos interiores o suelos.

Estado actual del arte de la tintura del granito y la pizarra:

La tintura de la piedra natural para aumentar sus propiedades estéticas y su valor comercial en aquellos materiales pétreos con colores poco acordes a los gustos el mercado fue una temática recurrente en la segunda mitad del siglo XX y principios del XXI. No obstante, nunca ha habido una continuidad ni profundidad en la investigación y desarrollo industrial que haya permitido una estandarización y

profesionalización de los tintes para piedra, como sí ha sucedido en otros muchos materiales nobles como el cuero, la madera, la lana, etc.

En el año 1938 ya se presentó en la United States Patent Office una solicitud para tinter piedras naturales porosas, lo que da cuenta de que ya existía entonces la necesidad de valorizar el recurso cuando sus propiedades estéticas no eran suficientemente apreciadas.

En 1963 se produce un intento más serio, aunque aún tosco, también en Estados Unidos, con la patente: “Dyeing natural stones and shells with oil soluble dyes”, por parte de la Marble Products Company of Georgia. El producto era aplicable a gran variedad de piedras: calizas, dolomías, mármoles, granitos, etc. Su función era tinter tanto grava de piedra para su utilización posterior en la fabricación de terrado, como tablas de piedra de hasta una pulgada de grosor. Proponían el uso de una gran variedad de colorantes y disolventes. Entre los colorantes, derivados de antraquinona, trifenilmetano, acridina, quinoleína y difenilmetano. Como disolventes proponían hidrocarburos alifáticos líquidos de al menos 6 átomos de carbono, tales keroseno, heptano y octano, entre otros. El objetivo era conseguir una solución capaz de penetrar en la piedra en un período máximo de 24 horas, para no encarecer el proceso.

En 1968 se patentó un proceso para tinter toda clase de piedras mediante inmersión en cubas de tinte: “Dyeing porous stone with leuco ester of vat dye”, también en Estados Unidos. En la cuba se introducía una solución de leuco éster soluble en agua, con una concentración de tinte entre el 0,1 y el 25% en peso. Dos ensayos se realizaron con granitos, pero no hubo ensayos de durabilidad más que en la exposición a manchado con aceite y ácido por breve período de tiempo.

Más recientemente, en 2002 Mihelich et al. Obtuvieron la patente en Estados Unidos de “Decorative dye colorant for natural stone” para aplicación, como los anteriores, en prácticamente la totalidad de piedras naturales comerciales. El disolvente usado era cetona o alcohol, mientras que el colorante usado era un polvo fabricado por Ciba-Geigy bajo la marca Orasol en distintas tonalidades. Se aplicaría directamente mediante brocha o similar sobre la superficie previamente pulida, obteniéndose diferentes colores para las piedras. Se proponía sellar posteriormente la superficie tintada una vez seca. En estas condiciones se realizaron varios ensayos de 24 horas de exposición a distintos agentes (lejía, zumo de naranja, mostaza...), constituyendo éstos toda la experimentación a durabilidad del producto.

En 2008 se solicitó otra patente: “Dyeing method for natural Stone and product thereform” donde por primera vez se introdujo la novedad de calentar las piedras (entre 150-250 °C, entre 60 y 120 minutos) previamente a la aplicación del tinte. También por primera vez se sometieron las piedras tintadas a ensayos de exposición ambiental y resistencia a radiación ultravioleta.

En 2013 se publicó la solicitud: “A method related to dyeing natural stone”(Omer Ileri). Se usaban distintas composiciones de base disolvente para tinter onyx, mármol, travertino, granito, basalto, caliza y otras piedras. En esta ocasión la tinción se realizaba antes del calibrado y pulido de las piedras. No constan ensayos de durabilidad de ningún tipo.

Centrados específicamente en el ámbito de los granitos ha habido investigaciones como la realizada en la Universidad de Qingdao (China) “Research and dyeing process on granite” (2007).

En relación al estado actual del arte, todas las patentes hasta la fecha presentan una o varias de las siguientes carencias:

- Se aplican a muchas variedades de piedras porosas, sin tener en cuenta las propiedades petrográficas de cada una (mineralogía, estructura cristalina...).
- No demuestran haber sido suficientemente ensayadas como para ofrecer unas garantías de estabilidad o durabilidad.
- No incluyen información sobre aspectos de seguridad o medioambientales.

En relación al estado de la industria para la coloración específica de granitos, como se puede comprobar en los ensayos a los que se han sometido las piedras tintadas con los productos actuales, hay tres carencias fundamentales:

- 1) Poca efectividad a la hora de obtener colores intensos, vistosos, que supongan un alto valor añadido para el granito.
- 2) Mala estabilidad de la tinción en ambientes exteriores o en usos expuestos a la acción de agentes disolventes, tensioactivos, etc.
- 3) Pésima imagen en el mercado, que asocia estas prácticas al fraude (muchas veces con razón) mientras que en otros sectores son perfectamente aceptadas.

Bajo el conocimiento de los socios de GRAPICOLOR, actualmente no se conocen empresas que estén comercializando productos de pizarra natural con acabados de

coloración, por lo que sería una aportación relevante en este sector el desarrollo de tinturas y recubrimientos para este tipo de materiales.

Como muestra de uno de los pocos productos disponibles en el mercado la multinacional química Tenax comercializa el producto Tepox V. Color match System para tinteado de piedras, que adolece de las siguientes carencias, en relación al proyecto propuesto: el mismo producto es utilizado para cualquier tipo de piedra natural, por lo que no está optimizado para ninguna; el producto está diseñado para un uso artesanal en acabados en lugar de ser introducido en un proceso industrial como parte de la cadena de la elaboración del producto en fábrica; los resultados se basan en un proceso de ensayo-error y repetición de la aplicación del producto. Al ser formulado para su uso en diferentes materiales con propiedades distintas, no existe una medición de los resultados cuantificable, por lo que ni este resultado, ni la durabilidad del mismo, pueden ser evaluados.

Otras líneas de productos existen en el mercado que, igualmente, responden más a la demanda que a un desarrollo tecnológico previo. En muchos casos son un tinte para aplicación en productos tan diferentes como hormigones, piedra natural, etc. con el fin de oscurecerlos.

Carácter innovador del proyecto GRAPICOLOR:

El proyecto GRAPICOLOR pretende desarrollar 1) nuevos procesos de tinteado sobre granito y pizarra y 2) nuevos recubrimientos con pigmentos y resinas para granito y pizarra. Estos productos tendrán además una resistencia a la radiación ultravioleta, agentes climáticos (lluvia, hielo), agentes químicos y/o térmicos en función de su aplicación final.

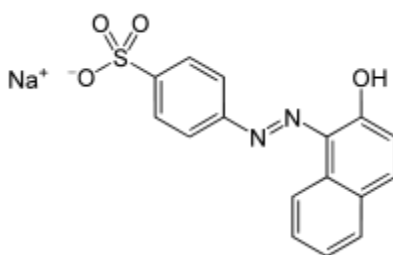
Estructura química y propiedades tintóreas de los colorantes:

Tal y como se ha detallado anteriormente, los actuales sistemas de tinteado o pigmentos usados para la coloración del granito y la pizarra se aplican a muchas variedades de piedras porosas, sin tener en cuenta las propiedades petrográficas de cada una (mineralogía, estructura cristalina, etc). En el proyecto GRAPICOLOR, se estudiarán diferentes tipos de colorantes, pigmentos, resinas y aditivos para dos materiales concretos que son el granito y la pizarra. Los colorantes estudiados deberán tener una estructura química y una clase tintórea compatible con la

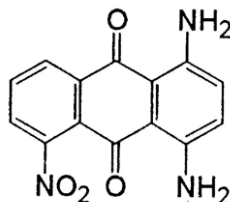
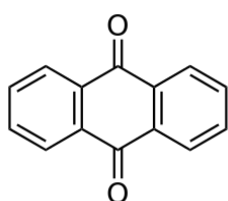
composición de los minerales a teñir. Por otra parte, el estudio de la estructura cristalina del granito y la pizarra ayudará a determinar la capacidad de difusión de los productos desarrollados dentro de la piedra. Por la parte de recubrimientos, se pretende estudiar resinas de distintas naturalezas químicas para su análisis en los minerales presentes en granito y pizarra. Los pigmentos se seleccionarán en función de su tamaño de partícula, que está directamente relacionado con la rugosidad final del recubrimiento y en consecuencia con las propiedades colorimétricas del material tratado.

Clases químicas:

Existen varias clases químicas de colorantes (azoicos, antraquinónicos, trifenilmetano y derivado del trifenilmetano) y describen principalmente la estructura química general que tiene la molécula de colorante. Los colorantes azoicos son los que se componen de un grupo azoico $-N=N-$. Suelen ser colorantes de color amarillo y naranja. La mayor parte de los colorantes rojos son azoicos. Los colorantes antraquinónicos contienen el grupo antraquinona y suelen ser de color azul y violeta. Los colorantes trifenilmetano y los derivados del trifenilmetano se componen del grupo trifenilmetano y suelen ser de color azul, verde o violeta (Waring & Hallas, The chemistry and application of dyes). A continuación, se presentan colorantes de estas distintas clases químicas:

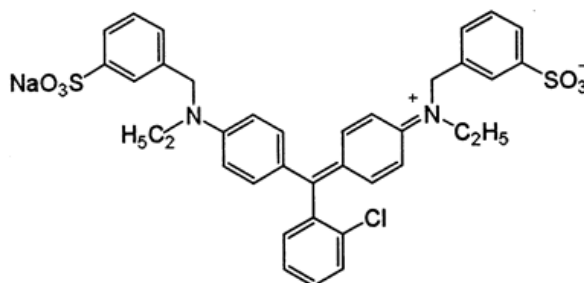
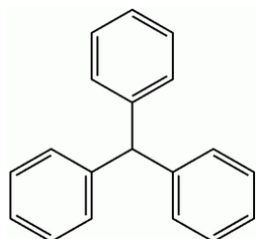


Estructura química de un colorante azoico (C.I. Acid Orange 7, Numero C.I 15510)



Izquierda: grupo antraquinona.

Derecha: estructura química de un colorante antraquinónico (C.I. Disperse Violet 8, Numero C.I 62030)



Izquierda: grupo trifenilmetano.

Derecha: estructura química de un colorante derivado del trifenilmetano (C.I. Acid Green 9, Numero C.I 42100)

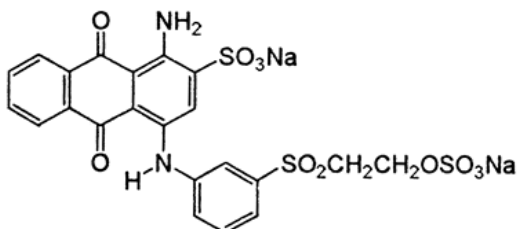
Clases tintóreas:

Existen varios tipos de clases tintóreas (colorantes ácidos o aniónicos, directos, básicos, reactivos, azoicos insolubles, dispersos, metalíferos, sulfurosos y tina) y permiten clasificar a los colorantes en función del proceso de tintura y de la materia que se tiña. Los colorantes aniónicos o ácidos son colorantes aniónicos que se tiñen a pH ácido. Tienen la propiedad de fijarse a un tipo específico de materiales (fibras textiles proteínicas, materiales con grupos funcionales tales como $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, etc. Los colorantes metalíferos son colorantes ácidos que disponen de un metal en su estructura molecular. El resto de los colorantes se usan para un tipo de material en concreto (en el caso del sector textil, para fibras de diferente naturaleza como celulósica, proteínicas, sintéticas o artificiales) y un proceso de tintura específico.

De manera general, no existe correspondencia entre las clases químicas y tintóreas. Más precisamente, un colorante de la clase química azoica puede pertenecer a la clase tintórea de los colorantes ácidos o directos o dispersos...

Proceso de tintura:

El proceso de tintura dependerá del tipo de colorante utilizado y del tipo de material a teñir. En general, cada clase tintórea de colorante se tiñe con diferentes condiciones de proceso, incluyendo el tiempo, el pH y la temperatura. Los colorantes reactivos, por ejemplo, capaces de reaccionar con el material teñido son efectivos dentro de un amplio rango de temperaturas (de 40°C a 90°C) dependiendo del tipo de grupo reactivo presente en la estructura química del colorante (vinilsulfona, monoclorotriazina, tricloropirimidina, etc.). La definición de las condiciones del proceso de tintura es muy importante para asegurar que los colorantes usados para teñir el material se encuentren en las condiciones óptimas para su fijación.



Colorante reactivo con grupo reactivo vinilsulfona (C.I. Reactive Blue 19)

El primer carácter innovador del proyecto GRAPICOLOR reside en la **definición de colorantes y de procesos de tintura específicos para la coloración del granito y la pizarra** cuyo resultado será garantizado por el estudio de las propiedades químicas de los distintos colorantes para cada tipo de piedra.

Intensidad y resistencia del color:

Los colorantes utilizados en la bibliografía se han seleccionado en función de su posibilidad a disolverse en el medio seleccionado, pero no se ha encontrado bibliografía sobre las interacciones a nivel químico que intervienen entre la piedra y

el colorante, permitiendo una fijación duradera a la piedra. Los productos comerciales existentes han demostrado proporcionar poca intensidad de color al sustrato teñido. Además, no son específicos a cada mineral y estructura cristalina. Sin embargo, cada tipo de piedra natural tiene unas propiedades petrográficas concretas que se tendrán en cuenta en el proyecto GRAPICOLOR para conseguir una fijación permanente y más intensa del colorante al granito y la pizarra.

Por otra parte, los pigmentos estudiados en el proyecto GRAPICOLOR se dispersarán dentro de una resina seleccionada que pretende teñir con más facilidad y intensidad el granito y la pizarra. Se estudiarán las propiedades físicas, reológicas y químicas de la formulación final en los nuevos recubrimientos, con el fin de desarrollar productos específicos para los dos materiales a tratar.

Los pigmentos se seleccionarán haciendo especial hincapié en el tamaño de partícula y distribución de tamaños para evitar problemas de penetración al interior del granito y la pizarra según la porosidad de cada uno de los materiales estudiados.

Se seleccionará un solvente que permita una buena penetración manteniendo una buena compatibilidad química con la resina. Por último, los aditivos necesarios para una correcta formulación y los aditivos funcionales necesarios para proteger el granito y la pizarra de los agentes exteriores anteriormente mencionados.

Los pocos productos presentes en el mercado utilizados para teñir piedra natural tienen una mala estabilidad en ambientes exteriores (agua, luz solar / ultravioleta...) y poca resistencia a disolventes, tensioactivos, soluciones alcalinas, ácidas, etc. El proyecto GRAPICOLOR prevé la adición de agentes de protección ultravioleta, entre otros aditivos funcionales, dentro de los baños de tintura y de los nuevos potenciadores de color desarrollados. Además, se comprobará bajo normativa la durabilidad del color sobre los sustratos graníticos y la pizarra bajo los efectos ambientales.

Otro carácter innovador del proyecto se refiere al desarrollo de **nuevos recubrimientos con colores adaptados a los requerimientos de mercado, más resistentes en ambientes exteriores/interiores y específicos para el granito y la pizarra.**

Caracterización de los granitos teñidos/coloreados:

Otro problema relacionado con los productos disponibles en el mercado es que no demuestran haber sido suficientemente ensayadas como para ofrecer unas garantías de estabilidad o durabilidad. En el proyecto GRAPICOLOR se determinará la durabilidad del color mediante ensayos normalizados y se adaptarán otras normativas en vigor en el sector de plásticos o textiles.

El siguiente carácter innovador del proyecto GRAPICOLOR reside en la **caracterización normalizada de granito y pizarra con acabados de color**, siguiendo ensayos normalizados y definiendo nuevos ensayos a partir de normativas de otros sectores.

Nuevos productos acorde con la legislación:

Como ya se ha comentado antes, los productos actuales que se usan para dar color a las piedras no incluyen información sobre aspectos de seguridad o medioambientales. Otro carácter innovador del proyecto GRAPICOLOR consiste en **estudiar la legislación con el fin de seleccionar desde el inicio productos que sean aceptados por las normativas** antes de ser usados en los nuevos procesos de tintura y en las formulaciones de los nuevos recubrimientos.

Cambio de imagen del mercado:

Uno de los objetivos del proyecto es conseguir cambiar la pésima imagen en el mercado que asocia la tintura de las piedras naturales al fraude mientras que en otros sectores son perfectamente aceptadas.