

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 000**

51 Int. Cl.:

C04B 14/00 (2006.01)

C04B 16/00 (2006.01)

C04B 24/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2009 PCT/US2009/005984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10053552**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09825116 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2365946**

54 Título: **Composiciones y métodos de coloración de hormigón**

30 Prioridad:

07.11.2008 US 291316

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

30.10.2018

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**HERTZ, SANFORD L.;
DARASKEVICH, ED;
TAO, WILLIAM;
NETHERTON, JASON, J.;
GEBHARD, MATTHEW, S.;
KILLILEA, T. HOWARD y
EVANSON, KEVIN W.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 688 000 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

Composiciones y métodos de coloración de hormigón

5 **PRIORIDAD**

La presente solicitud de patente no provisional es una continuación en parte de la solicitud de patente de Estados Unidos que tiene número de serie 12/291.316, presentada el 7 de noviembre de 2008, titulada COMPOSICIONES Y MÉTODOS DE COLORACIÓN DE HORMIGÓN, en la que la totalidad de dicha solicitud de patente se incorpora en la presente memoria como referencia.

10

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere en general a composiciones y métodos que se han adaptado para impartir color a superficies de sustratos cementosos o minerales.

15 **ANTECEDENTES**

Las composiciones a base de cemento disfrutan de una amplia aplicación en materiales de construcción (por ejemplo, revestimientos de cementación y productos de guarnición tales como productos de fibra de cemento), colocación de baldosas, revoques de pared y piscina, estuco, compuestos autonivelantes, tejas y parches de cemento. El hormigón y los materiales similares se producen a partir de metales alcalinotérreos mezclando normalmente cemento Portland con arena, grava, fibras y agua. La reacción del cemento con el agua produce, entre otras cosas, carbonatos metálicos como el carbonato de calcio. El carbonato de calcio en la mezcla es insoluble en agua pero reacciona fácilmente con la mayoría de los ácidos.

20

25

Hace tiempo que se desea producir hormigón coloreado para mejorar la apariencia decorativa del hormigón o de las composiciones a base de cemento. Por ejemplo, la patente de EE. UU. número 3.930.740 divulga herramientas para imprimir patrones de piedras no repetitivas en hormigón fresco al que se añade color. La patente de EE. UU. número 5.735.094 describe un proceso para aplicar un recubrimiento ornamental compuesto de mortero líquido que incluye un pigmento de color. La adición de tintes y pigmentos a los materiales cementosos también ha gozado de una amplia aplicación en todos los materiales mencionados anteriormente.

30

35

Existen varios procesos para colorear u ornamentar una superficie de hormigón que son conocidos en la técnica. Estos incluyen barrer hormigón parcialmente fraguado para producir una superficie rayada por la escoba o agregar un agente colorante que se añade en la mezcla del hormigón. Sin embargo, después, es necesaria una limpieza exhaustiva del equipo aplicador, lo que genera un trabajo y gasto considerables. Este método es costoso e ineficiente, ya que los colorantes son caros, se mezclan en todo el hormigón y solo se necesitan en la superficie donde son visibles. Se conocen tratamientos superficiales más elaborados, que incluyen piedras de incrustación que varían en tamaño o color en zonas del hormigón por medio de cemento o resina.

40

Uno de los procedimientos más comunes conocidos en la técnica para colorear o teñir hormigón implica lavar una superficie de hormigón con una solución ácida que contiene una sal metálica (también denominada en la presente memoria como una "sal metálica"). Este contacto ayuda a que la superficie desarrolle color. Después de la aplicación de la solución de tinción ácida y el desarrollo del color, se aplica comúnmente un agente neutralizante al hormigón teñido y se aplica un revestimiento de un sellador polimérico de protección transparente. La capa superior transparente ayuda a realizar aún más el desarrollo del color.

45

Un segundo método común en la técnica de colorear hormigón implica lavar la superficie de hormigón con una solución ácida para raspar o grabar la superficie; utilizando una mezcla de bicarbonato de sodio común y agua para neutralizar y enjuagar la solución de grabado; y colorear la superficie con una mancha o pintura a base de polímero; y terminando la superficie con una capa transparente.

50

55

Otro proceso conocido implica el grabado ácido con un ácido mineral como el ácido clorhídrico o el diamante que tritura una superficie de hormigón, seguido de la aplicación de una capa de cemento. Este proceso se describe en la Guía de Bob Harris sobre superposiciones y revestimientos de hormigón (Decorative Concrete Institute 251 Villa Rosa Road Temple, GA 30179). Una vez que la capa de cemento se ha fijado adecuadamente, se puede teñir con una solución ácida que contenga una sal metálica. Estas técnicas de tinción, que emplean una solución ácida que contiene una sal metálica, son deseables porque ofrecen una coloración muy duradera y ligera del hormigón. Típicamente, estos procesos implican la utilización de soluciones ácidas altamente corrosivas, que son peligrosas de manejar. Muchas otras técnicas deseables para teñir el hormigón se describen en la Guía de Bob Harris sobre suelos interiores de hormigón teñido (Decorative Concrete Institute 251 Villa Rosa Road Temple, GA 30179). El documento WO 2008/140694 A1 describe un teñido de hormigón a base de ácido débil.

60

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un método para colorear sustratos minerales o cementosos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

65

Los inventores han descubierto que la incorporación de una base débil en las composiciones colorantes a base de ácido que también incluyen sal (es) metálica (s) puede moderar las características corrosivas del ácido al mismo tiempo que permite que se produzca una coloración efectiva. En realizaciones representativas, la base está en equilibrio en medios acuosos con un ácido conjugado para moderar las características corrosivas del ácido. La incorporación de una base débil en composiciones colorantes ácidas proporciona un medio eficaz y más seguro para teñir sustratos cementosos. Aunque las composiciones se pueden derivar de ingredientes separados que comprenden el ácido deseado y la base débil, las composiciones son más fáciles de fabricar a partir de ingredientes manipulados de manera fácil y segura, tales como sales de una forma protonada de la base débil. Las características ácidas y básicas se forman in situ cuando la citada sal se disuelve en un medio acuoso. Por ejemplo, una realización representativa de una sal de una base débil protonada es el mono-clorhidrato de urea, que es un sólido estable disponible comercialmente. Cuando se disuelve en agua, resulta una solución ácida que también comprende especies acuosas en equilibrio derivadas de la urea.

Por el contrario, los tintes tradicionales de ácido del hormigón usan un ácido como el ácido clorhídrico para descomponer el carbonato de calcio y el óxido de calcio en el hormigón y facilitar el intercambio iónico con la sal metálica, pero esto se hace sin la presencia de cantidades efectivas de cualquier base débil o conjugadas de las mismas. Si bien el ácido y las sales metálicas por sí mismas imparten color a la superficie del material, la utilización de únicamente ácido y sal metálica sin los efectos moderadores de una base tiende a implicar la producción de humos excesivos de cloruro de hidrógeno. Además, la solución de ácido clorhídrico convencional es muy corrosiva y, por lo tanto, peligrosa de preparar, manejar y usar.

Una ventaja adicional de combinar un ácido con una base débil es que el hormigón teñido se neutraliza automáticamente durante el proceso de tinción. Esto elimina la necesidad de pasar por una etapa de neutralización antes de enjuagar, aunque los pasos de neutralización pueden practicarse si se desea. Por el contrario, típicamente, las manchas de ácido convencionales deben enjuagarse después de la aplicación para eliminar el exceso de precipitado de sal. Las manchas de ácido convencionales que usan ácido clorhídrico deben neutralizarse antes del enjuague, o la escorrentía procedente del enjuague puede manchar el hormigón adyacente. Los agentes neutralizantes típicos utilizados son amoníaco o hidróxido de sodio, o soluciones de bicarbonato de sodio.

Las composiciones de la presente invención también se pueden utilizar en cualquiera de los métodos de tinción descritos en la Guía de Bob Harris sobre Suelos interiores de hormigón teñidos (Decorative Concrete Institute 251 Villa Rosa Road Temple, GA 30179).

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método, que comprende la etapa de aplicar a la superficie de un sustrato cementoso o mineral una composición que incluye (i) un ácido que tiene un pKa menor que 6; (ii) una base débil, en la que el ácido conjugado de la base débil tiene un pKa menor que 7 y mayor que el pKa del ácido; y (iii) una o más sales metálicas capaces de impartir un color cuando la composición se aplica a un sustrato cementoso o mineral. El tratamiento se puede utilizar para alterar el color de la superficie. Después del tratamiento, se aplica un recubrimiento protector superior a la superficie tratada. Tales recubrimientos superiores no solo ayudan a proteger la superficie, sino que también pueden ayudar a desarrollar aún más el color de la superficie. El método es particularmente útil para tratar productos de construcción de fibra de cemento. En otro aspecto, la presente invención se refiere a sustratos teñidos, que incluyen, pero no se limitan a productos de construcción de fibra de cemento, preparados de acuerdo con estos métodos.

En otro aspecto, la presente aplicación describe un método, que comprende las etapas de: (a) incorporar una sal de una base protonada en un portador líquido acuoso, teniendo dicha base protonada un pKa de menos de aproximadamente 7; (b) incorporar una sal de un metal de transición en un portador líquido acuoso; y (c) hacer que la composición entre en contacto con la superficie cementosa.

En otro aspecto, la presente aplicación describe un sistema, que comprende: (a) una superficie cementosa; y (b) una composición acuosa en contacto con la superficie comprendiendo dicha composición (i) especies acuosas que comprenden una base débil en equilibrio con un ácido conjugado de la base débil, teniendo dicho ácido conjugado de la base débil un pKa menor que 7; y (ii) especies acuosas que comprenden un ión de metal de transición y un anión correspondiente, en el que la sal correspondiente al ión de metal de transición y el anión es un ácido de Lewis.

En otro aspecto, la presente solicitud describe un método, que comprende las etapas a aplicar a por lo menos una parte de la superficie de un sustrato de fibrocemento una composición ácida que comprende una mezcla de reacción de (i) un ácido que tiene un pKa menor que 6; y (ii) una o más sales metálicas capaces de impartir un color cuando la composición se aplica a un sustrato de fibra de cemento; y aplicar un revestimiento protector curado por radiación para cubrir la superficie de fibra de cemento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones (por ejemplo, soluciones y dispersiones) y a métodos para impartir color a un sustrato cementoso o mineral utilizando estas composiciones. Preferiblemente, las composiciones son acuosas, pero pueden incluir opcionalmente uno o más portadores de líquidos adicionales. Tal como se usa en la

presente memoria, un "sustrato cementoso" pretende incluir sustratos de cemento tradicionales así como cualquier material compuesto que incorpore ingredientes cementosos y de otro tipo. El cemento generalmente es un aglutinante inorgánico que se cura en presencia de medios acuosos. Los ejemplos de cementos incluyen cemento Portland, cemento no Portland y mezclas de los mismos. Ejemplos de cemento Portland y mezclas de los mismos incluyen cemento de lato horno, cemento de cenizas volantes, cemento de puzolana, cemento de humo de sílice, cemento de mampostería, cemento expansivo, cemento coloreado y similares. Los cementos no Portland incluyen yeso de Paris, cemento de cal de puzolana, cemento de cal-escoria, cemento super-sulfatado, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfo-aluminato de calcio, cemento natural y cemento de geo-polímero. Según una clasificación, los cementos pueden ser hidráulicos o no hidráulicos. Los cementos se utilizan para producir hormigón, mortero, baldosas, materiales de construcción tales como productos de revestimiento, ladrillos, caminos de piedras sintéticas, pasarelas, muebles, recipientes, conductos de fluidos y similares. Por lo tanto, un material cementoso incluye el compuesto conocido como fibra de cemento. La fibra de cemento es un compuesto que se utiliza ampliamente para producir materiales de construcción, particularmente revestimiento utilizado para cubrir los exteriores de estructuras comerciales, residenciales, agrícolas u otras. La fibra de cemento generalmente es un compuesto que incorpora un aglutinante de cemento y una o más fibras orgánicas o inorgánicas. La fibras de celulosa se utilizan comúnmente en fibra de cemento. La fibra de cemento también puede incluir uno o más de otros ingredientes comúnmente añadidos a productos de cemento, incluyendo arena, vermiculita, perlita, arcilla y/o similares.

En consecuencia, un "sustrato cementoso" incluiría específicamente productos de construcción de fibra de cemento, por ejemplo, varios productos de revestimiento de fibra de cemento preferidos están disponibles en James Hardie Building Products Inc. de Mission Viejo, CA, incluidos los vendidos como revestimiento HARDIEHOME™, revestimiento vertical HARDIPANEL™, revestimiento de madera con tablas solapadas HARDIPLANK™, paneles HARDIESOFFIT™, tablonés HARDITRIM™ y revestimiento HARDISHINGLE™. Otros sustratos de revestimiento de fibra de cemento adecuados incluyen productos de placa de cemento AQUAPANEL™ de Knauf USG Systems GMBH & CO. KG de Iserlthon, Alemania, productos de placa de cemento CEMPLANK™, CEMPANEL™ y CEMTRIM™ de Cemplank de Mission Viejo, CA; los productos de placa de cemento WEATHERBOARDS™ de Certain Teed Corporation de Valley Forge, PA; los productos de placa de cemento MAXITILE™, MAXISHAKE™ Y MAXISLATE™ de MaxiTile Inc. de Carson, CA; los productos de placa de cemento BRESTONE™, CINDERSTONE™, LEDGESTONE™, NEWPORT BRICK™, SIERRA PREMIUM™ y VINTAGE BRICK™ de Nichiha U.S.A., Inc. de Norcross, GA, productos de placa de cemento EVERNICE™ de Zhangjiagang Evernice Building Materials Co., Ltd. de China y los productos de placa de cemento E BOARD™ de Everest Industries Ltd. de India.

Las composiciones deseablemente son ácidas e incorporan especies acuosas de una base débil con un ácido conjugado y una o más especies acuosas de una o más sales metálicas. Dichas sales metálicas pueden ser ácidos de Lewis en algunas realizaciones. Como se utiliza en el presente documento, una base débil se refiere a una base cuyo ácido conjugado tiene un pKa de menos de aproximadamente 7, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente -1 a aproximadamente 7, más preferiblemente de alrededor de -1 a alrededor de 5, lo más preferiblemente de alrededor de -1 a alrededor de 3. Deseablemente, las composiciones son ácidas y pueden incluir especies acuosas que corresponden a un ácido con un pKa de menos de 6, especies acuosas que corresponden a una base débil de manera que el ácido conjugado de la base débil tiene un pKa de menos de 7 y mayor que el pKa del ácido y una o más sales metálicas solubles en agua. En diversas realizaciones, las sales metálicas solubles en agua de la composición pueden incluir sales de los elementos de transición. En algunas realizaciones, la base débil puede descomponerse cuando se aplica a los materiales cementosos de manera que los productos de descomposición también son bases. Por ejemplo, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las especies acuosas de urea pueden descomponerse para formar productos que incluyen amoníaco.

La fuerza de una base está definida por el pKa de un ácido conjugado. Cuanto mayor es el pKa del ácido conjugado de la base, más fuerte es la base. Por ejemplo, el acetato es una base débil en la que el ácido conjugado (ácido acético) tiene un pKa de 4,75. El lactato es una base débil en la que el ácido conjugado (ácido láctico) tiene un pKa de 3,86. Dada esta definición, el acetato se consideraría una base más fuerte que el lactato. Ciertas realizaciones incluirán una base débil que puede descomponerse en uno o más componentes que tienen una presión de vapor superior a 0,01 psi (68,95 Pa) a 25° C tras la aplicación al sustrato. Por ejemplo, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las especies de urea acuosas pueden descomponerse en amoníaco y dióxido de carbono, así como en agua. En algunas realizaciones, el ácido acuoso corresponde a un haluro de hidrógeno tal como HCl. En otros, la base débil preferiblemente comprende especies acuosas de urea.

Las bases débiles de utilización en la presente invención incluyen:

1) Ureas sustituidas de la siguiente fórmula



donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son grupos de carbono C1-C10 o hidrógeno, que incluyen, por ejemplo, urea, tetrametil-urea, acetil-urea, imidazol-idinona o imidazol-idonas sustituidas, pirimidinona, pirimidindiona y similares;

2) amidas tales como formamida y dimetil-formamida o acetamidas tales como dimetil-acetamida, caprolactama; y pirro-lidona.

3) ésteres de ácido carbónico tales como carbonatos de alquilo y arilo, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de propileno, carbonato de etilenglicol bis metilo, carbonato de M-tolilo etilo;

4) carbamatos tales como carbamatos de alquilo y arilo, tales como etil-carbamato de etilo, oxazolidinona y oxazolidindiona; y

5) aminoácidos tales como glicina, alanina, leucina, valina, fenilalanina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, lisina e histidina.

10 Los ejemplos adicionales de bases débiles incluyen alcanolaminas, que incluyen trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina y aminas alcoxiladas de la siguiente fórmula $(HO - [(R) O]_x - R)_y - NH_{3-y}$, en la que cada R es independientemente un grupo alquilo de C2 a C8, y x puede variar de 1 a 100, e y puede variar de 1 a 3; polímeros con grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno (que incluyen pero no se limitan a piridina, pirimidina, imidazol, tetrazol, pirazina, quinolina, isoquinolina, indol, isoindol, benzimidazol, purina, pirrol, isopirazol, quinazolina, piridazina, pirazina, cinnolina, ftalazina, quinoxalina, xantina, hipoxantina y pteridina); polímeros y copolímeros de acrilamida y amidas cíclicas tales como caprolactama; pirrolidona, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona, metacrilamida, polimetacrilamida, copolímeros de metacrilamida, amoníaco, guanidina, hidroxurea, semicarbazida; mono-, di- o tri (alquil o aril) urea y en el caso de di (alquil o aril) urea los grupos alquilo o arilo pueden estar en el mismo o en diferentes átomos de nitrógeno, O-metil hidroxilamina (metoxilamina), anilina e hidracina. Las bases preferidas son bases nitrogenadas. Las preferidas son ureas sustituidas. La más preferida es la urea.

25 En realizaciones preferidas, la cantidad de base débil utilizada se puede determinar mediante un balance estequiométrico con los ácidos equivalentes. Los equivalentes molares de ácido se pueden determinar a partir del número total de protones por mol de ácido que se puede ionizar a valores de pH por debajo de pH 9,0. Por ejemplo, (i) el ácido clorhídrico tiene un protón capaz de ionizar por mol de ácido clorhídrico; (ii) el ácido sulfúrico tiene dos protones capaces de ionizar por mol de ácido sulfúrico; y (iii) el ácido fosfórico solo tiene dos protones capaces de ionizar por mol de ácido fosfórico y un protón que puede ionizarse a valores de pH superiores a 9,0. Las composiciones preferidas incluyen al menos un 5%, más preferiblemente al menos un 10% y más preferiblemente al menos un 50% de equivalentes molares de base débil en base a los equivalentes molares totales de ácido. Las composiciones preferidas incluyen menos de un 200%, más preferiblemente menos de un 175% y más preferiblemente menos de un 150% de equivalentes molares de base débil en base a los equivalente molares totales de ácido.

35 En algunas realizaciones, los equivalentes de ácido se pueden derivar a partir de múltiples fuentes. Po ejemplo, si la solución se deriva de una primera fuente de ácido y una sal de metal que también es un ácido de Lewis, tanto la primera fuente de ácido como la sal de metal contribuyen con equivalentes de ácido a la composición. Una realización ilustrativa de dicha composición colorante de la invención podría derivarse de ingredientes que incluyen mono-hidrocloreto de urea, que puede verse como una primera fuente de ácido y una sal colorante que es un ácido de Lewis tal como el $FeCl_2$. Se cree que el mono-hidrocloreto de urea contribuye con un mol de iones hidrógeno y un mol de iones cloruro por mol de mono-percloruro de urea agregado y el cloruro ferroso aporta dos moles de iones hidrógeno y dos moles de iones cloruro por mol de cloruro ferroso añadido. Por lo tanto, ambos de estos ingredientes contribuirán con equivalentes de ácido correspondientes a HCl acuoso cuando se disuelven en agua.

45 Los ácidos útiles en la presente invención pueden incluir ácidos carboxílicos tales como acético, maleico, cítrico, fórmico y benzoico; fosfóricos; fosfónico tal como el ácido etil fosfónico; ácidos poli-fosfóricos tales como el pirofosfórico y hexa metafosfórico; sulfúrico; sulfónico tal como el ácido bencil sulfónico; ácido nítrico o nitroso; haluros de hidrógeno tales como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno. Los preferidos son los ácidos fosfóricos y poli fosfóricos, el ácido nítrico o nitroso y el cloruro de hidrógeno. Más preferidos son el fosfórico, pirofosfórico y cloruro de hidrógeno. El más preferido es el cloruro de hidrógeno.

55 Las composiciones preferidas incluyen una cantidad suficiente de ácido de tal manera que el pH de la composición resultante sea menor que aproximadamente 6, preferiblemente menor que aproximadamente 4, más preferiblemente menor que aproximadamente 2 y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 1. En tales composiciones, preferiblemente el pH es mayor que aproximadamente -2, más preferiblemente mayor que aproximadamente -1. En muchas composiciones representativas, esto corresponde a composiciones que incluyen al menos un 0,25%, más preferiblemente al menos un 0,5% y lo más preferiblemente al menos un 1% de ácido en peso referido al peso total de la composición. Las composiciones preferidas incluyen menos del 20%, más preferiblemente menos del 15% y lo más preferiblemente menos del 10% de ácido en peso referido al peso total de la composición. Los ácidos adecuados tienen preferiblemente un pKa de menos de 6, más preferiblemente, menos de 5, lo más preferiblemente menos de 3 y óptimamente menos de 1.

65 En muchas realizaciones, el (los) ácido (s) deseado(s) se puede añadir a las composiciones directamente para proporcionar las características de pH ácido deseadas. Alternativamente, también se pueden utilizar ingredientes no

ácidos, tales como sales de una base protonada que forma especies ácidas in situ.

Las composiciones preferidas contienen iones metálicos, que se introducen típicamente como sales metálicas solubles en agua o solubles en ácido. Las sales metálicas útiles en las diversas composiciones de la invención pueden incluir sales de cloruro, sulfato, nitrato, nitrito, fosfato o fosfonato de titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, aluminio, magnesio o bario. Los ejemplos específicos de sales metálicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, VCl_3 , $Cr(CH_3CO_2)_3$, $Cr(CH_3CO_2)_2$, $CrCl_3$, $CrCl_2$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(SO_4)$, $Cr(NO_3)_3$, $CrPO_4$, $MnCl_2$, $Mn_2(PO_4)_3$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $MnCO_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FePO_4$, $Fe(H_2NSO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(C_2O_4)$, $CoCl_2$, $CoCl_3$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl$, CBr_2 , $CuCl_2$, $Cu(CH_3CO_2)_2$, $Cu(HCO_2)_2$, $Cu(C_2O_4)$, $CuCO_3$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $NiCl_2$ y $NiCl_3$. Las sales metálicas preferidas incluyen sales de Fe, Cr, Mn, Cu y Co.

La unidad de medida para la sal metálica es el porcentaje en peso de iones metálicos referido al peso total de la composición. Por ejemplo, si se añaden 10 gramos de cloruro ferroso anhidro ($FeCl_2$) a 90 gramos de agua entonces la composición resultante contiene 4,41% de ión de hierro ($Fe(II)$). Las composiciones adecuadas pueden incluir más de un tipo de ión metálico tal como por ejemplo iones de hierro y cobre. Las composiciones preferidas incluyen al menos 0,1%, más preferiblemente 0,2% y lo más preferiblemente al menos 0,5% en peso del ión metálico total referido al peso total de la composición. Las composiciones preferidas incluyen menos del 25%, más preferiblemente menos del 20% y más preferiblemente menos del 15% en peso del ión metálico total referido al peso total de la composición.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o más aditivos opcionales. Un aditivo opcional es un agente complejo de iones metálicos que puede ayudar a facilitar la reacción con el sustrato y/o modular la solubilidad de los ingredientes de la composición. Los ejemplos de agentes complejos incluyen EDTA; amino-fosfatos, tales como los comercializados con el nombre comercial DequestTM; fosfatos; y poli-fosfatos. Otros aditivos opcionales incluyen tensoactivos, antiespumantes, dispersantes o disolventes orgánicos (incluyendo aditivos capaces de mejorar la humectación de la composición). Las mezclas de estos aditivos opcionales también se pueden utilizar.

Además de agua, las realizaciones acuosas de las composiciones colorantes pueden incluir uno o más disolventes opcionales. Los disolventes opcionales adecuados incluyen: disolventes miscibles en agua tales como metanol, etanol, iso propanol, n-propanol, acetona, etilenglicol alquil éteres, propilenglicol alquil éteres y dia cetona alcohol; y disolventes inmiscibles en agua tales como acetatos de alquilo, acetato de butilo, metil isoamil cetona, acetato de amilo, di iso butil cetona, xileno, tolueno, butanol y alcoholes minerales. Los antiespumantes opcionales adecuados incluyen: silicona, petróleo, mineral, aceite natural o antiespumantes poliméricos y mezclas de estos antiespumantes. Cuando se utiliza, la cantidad de antiespumante está preferiblemente entre 0,005% y 5%, más preferiblemente entre 0,01% y 4% y más preferiblemente está entre 0,05% y 3% en peso referido al peso total de la composición.

Los tensoactivos típicos pueden incluir tensoactivos aniónicos y no aniónicos. Cuando se utiliza, la cantidad de tensoactivo está preferiblemente entre 0,05% y 5%, más preferiblemente entre 0,1% y 4% y más preferiblemente está entre 0,2% y 3% en peso referido al peso total de la composición. Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, los sulfatos de alcoholes grasos superiores, tales como lauril sulfato de sodio; alquil arilsulfonatos tales como isopropil benceno sulfonatos de sodio o potasio o isopropilo naftaleno sulfonatos; alquilosulfosuccinatos de metales alcalinos superiores, tales como octilsulfosuccinato sódico, N-metil-N-palmitoilaurato sódico, oleil isocianato sódico; sales de metales alcalinos y sales de amonio de alquil aril polietoxietanol sulfatos, sulfonatos o fosfatos, tales como terc-octilfenoxipolietoxietil sulfato de sodio que tiene de 1 a 50 unidades de oxietileno; sales de metales alcalinos y sales de amonio de alquil polietoxietanol sulfatos, sulfonatos y fosfatos; y sales de metales alcalinos y sales de amonio de aril polixitoxietanol sulfatos, sulfonatos y fosfatos.

Los tensoactivos no iónicos adecuados incluyen alquilfenoxipolietoxietanoles que tienen grupos alquilo desde aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y desde aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno, tales como heptilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles; derivados de polietoxietanol de alquilfenoles unidos a metileno; agentes que contienen azufre tales como los fabricados por condensación desde aproximadamente 6 a 60 moles de óxido de etileno con nonil mercaptano, dodecil mercaptano o con alquiltiofenoles en los que los grupos alquilo contienen desde 6 a 16 átomos de carbono; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico o mezclas de ácidos tales como los encontrados en aceite de resina que contienen de 6 a 60 unidades de óxido de etileno por molécula; condensados de óxido de etileno análogos de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes octílicos, decílicos, laurílicos o cetílicos, derivados de óxido de etileno de compuestos polihidroxilados eterificados o esterificados que tienen una cadena hidrocarbonada hidrófoba, tal como monoestearato de sorbitano que contiene desde 6 a 60 unidades de oxietileno; copolímeros de bloque de sección de óxido de etileno combinados con una o más secciones hidrófobas de óxido de propileno.

Los dispersantes típicos pueden incluir polímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados de forma etilénica tales como ácido (met) acrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y mono

ésteres de ácido fumárico; monómeros de ácido fosfórico tales como fosfoetil (met) acrilato y ácido alil fosfónico; y monómeros de ácido sulfúrico tales como ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano-sulfónico, sulfoetil (met) acrilato y ácido vinilsulfónico. Esto incluiría dispersantes comercializados bajo el nombre comercial Tamol™. También se pueden utilizar ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico y ácidos poli-fosfóricos.

La presente solicitud también describe métodos para teñir la superficie de un sustrato cementoso o mineral que comprende aplicar cualquiera de las composiciones descritas en este documento a la superficie de un sustrato cementoso o mineral. Los métodos se pueden hacer en una sola operación que comprende:

mojar completamente la superficie con un exceso de la composición de la tintura (por ejemplo, solución o dispersión),
permitir que la composición reaccione con el sustrato y desarrolle el color,
permitir que la tintura se seque en su sitio
aplicar opcionalmente una composición neutralizante de ácido (por ejemplo, solución o dispersión) a la superficie cementosa o mineral teñida.

Las composiciones neutralizantes (por ejemplo, soluciones o dispersiones) pueden incluir mezclas acuosas (preferiblemente soluciones) de bases débiles tales como sales de carbonato y bicarbonato tales como (bi)carbonato de sodio, potasio, litio, cesio, amonio; o sales de fosfato tales como fosfato de disodio, di-potasio, di-litio, di-cesio o di-amonio; o fuentes de alcalinidad orgánica tales como alquil-aminas y alcanolaminas.

La solución neutralizante preferida contiene preferiblemente al menos un 10% de equivalentes molares de base débil, tal como el bicarbonato sódico, referido a los equivalentes ácidos totales en la composición de tinción ácida, más preferiblemente al menos un 50% de equivalentes molares de base débil referido a los equivalentes ácidos totales en la composición de tinción con ácido, y más preferiblemente al menos el 100% de equivalentes molares de base débil referido a los equivalentes de ácido totales en la composición de tinción ácida.

La práctica de la presente invención puede implicar además la aplicación de un revestimiento protector al menos parcialmente transparente, sobre el sustrato cementoso o mineral previamente teñido. La capa protectora se puede aplicar directamente sobre el sustrato. Alternativamente, una o más capas intermedias se pueden interponer entre el sustrato y el recubrimiento protector. A menudo, la aplicación de un revestimiento protector, particularmente los que son sustancialmente transparentes, mejora y además potencia el desarrollo del color del sustrato tintado.

Se puede utilizar una amplia variedad de revestimientos protectores. Bajo ciertas circunstancias, puede ser deseable aplicar un recubrimiento transparente de cera al sustrato previamente teñido (por ejemplo, hormigón, sustrato cementoso o mineral). Las ceras típicas útiles en la presente invención incluyen: plantas naturales o cera de abejas, parafina, carnauba y estas ceras naturales mencionadas anteriormente modificadas con polímeros orgánicos tales como polietileno, polipropileno o poli-tetra-flúor-etileno.

También se pueden utilizar revestimientos protectores poliméricos. Los polímeros típicos útiles en la presente invención para formar revestimientos protectores incluyen: acrílico, estireno-acrílico, poliuretano, poliéster, alquido, epoxi-éster, silicona y epoxi-amida. Es particularmente ventajoso utilizar sustancias químicas de polímeros que forman retícula después de la aplicación sobre el hormigón teñido. Ejemplos de polímeros de reticulación adecuados serían aquellos que utilizan la funcionalidad de aceite de secado curable por aire, reacciones de epoxi-amida, condensación de siloxano, reacciones de hidrazida-carbonilo, reacciones de ácido aziridínico, reacciones de isocianato-hidroxi o reacciones de ácido carbodiimida. También son adecuados los revestimientos curables por radiación (por ejemplo, UV, visible o curable mediante haz de electrones). Se prefieren las sustancias químicas que ofrecen un alto grado de resistencia al desgaste. Para aplicaciones de consumo o aplicadas en el campo, las más preferidas son epoxi-ésteres de secado al aire, epoxi amidas de dos componentes, alquidos curables al aire y poliuretanos reticulados con azidirina. Para usos aplicados en fábrica (por ejemplo, cuando se fabrican sustratos de fibra de cemento teñidos) se prefiere utilizar tecnologías de reticulación de dos componentes (por ejemplo, isocianato, melanina, instauración o reticulación epoxi), revestimientos en polvo, laminados, sistemas de recubrimiento termoplástico a base de agua (por ejemplo látex, más preferiblemente un látex de resistencia al aplastamiento tal como se describe en la solicitud de patente de EE. UU. nº de serie 11/560.329), recubrimientos de curado fluoropolímero, térmicos o de radiación (luz ultravioleta (UV), luz visible, infrarrojo cercano (NIR) o curado por haz de electrones) y similares. Los acabados preferidos aplicados en fábrica son recubrimientos al agua curables por radiación o 100% sólidos.

Las composiciones de revestimiento de protección curables por radiación adecuadas pueden incluir oligómeros olefínicos o polímeros, que pueden ser anhidros o en agua. Un ejemplo de un material oligomérico o polimérico olefínico adecuado es un material de (met) acrilato. Tal como se usa en la presente memoria, una referencia a un material de (met) acrilato debe incluir materiales de metacrilato y materiales de acrilato. Los oligómeros o polímeros olefínicos adecuados incluyen uretanos, epoxis, acrílicos, poliésteres, melaminas, aminas y mezclas de los mismos. Los uretanos adecuados incluyen CN 929, CN 963, CN 980, CN 981, CN 982, CN 983, CN 9001 de SARTOMER y Bayhydrol 2348, 2282 y 2317 de BAYER Materials Science. Los epóxidos adecuados incluyen CN 104, CN 120, CN

121 y CN 151 de SARTOMER. Los acrílicos adecuados incluyen CN 816 de SARTOMER. Los poliésteres adecuados incluyen CN2200, CN2257, CN2258, CN2259 y CN2260 de SARTOMER. Las melaminas adecuadas incluyen CN 9890 de SARTOMER. Las aminas adecuadas incluyen CN 501, CN 550, CN 551 y CN 2100 de SARTOMER.

La composición de revestimiento curable por radiación puede incluir un diluyente de reticulación. El diluyente de reticulación incluye típicamente material de monómero olefínico para la reticulación con los oligómeros o polímeros insaturados y para disminuir la viscosidad del revestimiento de manera que se pueden utilizar técnicas y equipos de revestimiento estándar. Un ejemplo de material monómero olefínico adecuado es el material monómero de (met) acrilato. Los monómeros de (met) acrilato adecuados que se pueden emplear tienen al menos un grupo funcional (met) acrilato, por ejemplo, compuestos de acrilato y metacrilato y derivados funcionales de los mismos. Los ejemplos de materiales monómeros de (met) acrilato incluyen materiales de (met) acrilato mono-, di-, tri-, tetra-, y penta-funcionales que tienen típicamente un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 50 a aproximadamente 750. Muchos de los citados materiales, se describen en P. K. T. Oldring "Química y Tecnología de la formulación UV y EB para revestimientos, tintas y pinturas", Volumen II, 1991, Tecnología SITA. Cuando se utiliza el material de monómero de (met) acrilato, es preferiblemente alrededor de 10 a 70% en peso y más preferiblemente alrededor de 20 a 60% en peso, de la composición de revestimiento.

Los materiales de monómero (met) acrilato adecuados pueden incluir uno o más monómeros de (met) acrilato diferentes, teniendo cada monómero uno o más grupos (met) acrilato. Los grupos funcionales de (met) acrilato de los monómeros de (met) acrilato están unidos a grupos estructurales centrales que pueden estar basados en una amplia variedad de estructuras orgánicas que incluyen tripropilen-glicol, alcohol isobornílico, alcohol isodecílico, alcohol fenoxietilo, isocianurato de tris-hidroxietyl, etoxilato de trimetilol-propano, hexanodiol, neopentil-glicol etoxilado y propoxilado, fenol oxietilado, polietilenglicol, etoxilato de bisfenol, propoxilato de neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol propoxilado, penta eritritol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol β -carboxietilo, derivados sustituidos de los anteriores, combinaciones de los anteriores y similares.

Un objetivo del material de monómero (met) acrilato es la reducción de la viscosidad de las composiciones de revestimiento que contienen los oligómeros o polímeros olefínicos. Además, los monómeros de (met) acrilato pueden conferir o potenciar características deseables, tales como resistencia química y dureza a la composición del revestimiento. Se cree que la presencia de varios grupos (met) acrilatos en cada sustituyente del monómero da como resultado interacciones múltiples entre cada monómero y molécula de resina en la composición curada. Estas interacciones múltiples pueden dar como resultado una mayor resistencia química, resistencia a la abrasión y/o dureza.

Ejemplos de monómeros de (met)acrilato adecuados incluyen isobornil (met) acrilato, isodecil (met) acrilato, fenoxietil (met) acrilato, trimetilolpropano tri (met) acrilato, trimetilolpropano etoxilato tri (met) acrilato, tripropilenglicol di (met) acrilato, dipropilenglicol di (met) acrilato, ditrimetilolpropano tetra (met) acrilato, hexanodiol di (met) acrilato, tetrahidrofurfuril (met) acrilato, β -carboxietil (met) acrilato, bisfenol A etoxilato di (met) acrilato y etoxilado y propoxilado neopentilglicol di (met) acrilatos.

Otro ejemplo de un material monomérico olefínico adecuado, que se puede emplear como un diluyente de reticulación, es un material monómero de éter alilo. Los materiales monoméricos de éter alilo adecuados incluyen uno o más monómeros de éter alilo diferentes, teniendo cada monómero uno o más grupos éter alilo. Los grupos funcionales éter alilo de los monómeros de éter alilo están unidos a un grupo estructural central, que se basa en una amplia variedad de alcoholes poli-hídricos. Los alcoholes poli-hídricos adecuados incluyen neopentil-glicol, trimetilolpropano, etilen glicol, propilen glicol, butilen glicol, dietilen glicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, trimetiloletano, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y similares.

Ejemplos de monómeros de éter alilo adecuados incluyen hidroxietil éter alilo, hidroxipropil éter alilo, trimetilolpropano monoalilo éter, trimetilolpropano dialilo éter, trimetiloletano monoalilo éter, trimetiloletano dialilo éter, glicerol monoalilo éter, glicerol dialilo éter, pentaeritritol monoalilo éter, pentaeritritol dialilo éter, pentaeritritol trialilo éter, 1,2,6-hexanotriol monoalilo éter, 1,2,6-hexanotriol dialilo éter y similares. Las formas propoxiladas y etoxiladas de estos compuestos también son adecuadas.

Otro ejemplo de un material monomérico olefínico adecuado es el material monómero de éter vinílico. El material monómero de éter vinílico incluye uno o más monómeros de éter vinílico diferentes, teniendo cada monómero uno o más grupos éter vinílico. Ejemplos de monómeros de éter vinílico adecuados incluyen 4-hidroxibutil vinil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol monovinil éter, 1,4-ciclohexano dimetanol divinil éter, etilenglicol monovinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter y similares. Las formas propoxiladas y etoxiladas de estos compuestos también son adecuadas.

El diluyente de reticulación puede incluir una mezcla de materiales monómeros (met) acrilato, alilo éter y éter vinílico. Además, el diluyente de reticulación se puede complementar mediante la adición de otros materiales monoméricos olefínicos. Dichos materiales monoméricos incluyen materiales funcionales tales como monómeros de maleato de

vinil éter y similares.

Algunas composiciones de revestimiento preferidas de la presente invención, particularmente aquellas con grupos funcionales de (met) acrilato, son curables mediante luz UV o luz visible. Estas composiciones de revestimiento incluyen típicamente un foto-iniciador que induce la reacción de curado al exponerse a la luz. El foto-iniciador típicamente genera radicales libres en respuesta a un intervalo de luz de longitud de onda particular para iniciar una reacción de radicales libres que reticula los dobles enlaces del acrilato de la resina y el material de monómero de (met) acrilato, curando de esta manera el recubrimiento.

Entre los foto-iniciadores adecuados para usar en la presente invención con resinas que tienen grupos funcionales de (met) acrilato o éter alilo están los foto-iniciadores de tipo escisión α y los foto-iniciadores de tipo de abstracción de hidrógeno. El foto-iniciador consta preferiblemente de alrededor de un 0,5 a 15% en peso de la composición de recubrimiento. El foto-iniciador puede incluir otros agentes tales como un co-iniciador o un foto-iniciador sinérgico que ayuden a la reacción de iniciación fotoquímica.

Los foto-iniciadores de tipo de escisión adecuados de la invención incluyen, α ., α .-dietoxiacetofenona (DEAP); dimetoxifenilacetofenona (Irgacure 651); hidroxiclohexifenilcetona (Irgacure 184); 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (Darocur 1173); Irgacure 1700 y Darocur 4265 todos de Ciba Corporation, Ardsley, N.Y. Irgacure 1700 es una mezcla 25:75 de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina óxido y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona. Daracur 4265 es una mezcla 50:50 de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (TPO). El foto-iniciador Lucirin TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina) de BASF Corporation y el foto-iniciador KIP 100 (una mezcla de 70% de oligo [2-hidroxi-2-metil-[4-(1-metilvinil) fenil] propan-1-ona] y 30% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propan-1-ona) disponibles en Santomer también son adecuados.

Los foto-iniciadores de tipo de abstracción de hidrógeno adecuados incluyen benzofenona, benzofenonas sustituidas (por ejemplo, Escacure TZT de Fratelli-Lamberti) y otras diarilcetonas tales como xantonas, tioxantonas, cetona de Michler, bencilo, quinonas y derivados sustituidos de todos los anteriores.

Irgacure 500 es una mezcla de Irgacure 184 y benzofenona, en una proporción de 1:1, y es un buen ejemplo de una mezcla de un foto-iniciador de tipo escisión α y un foto-iniciador de tipo de abstracción de hidrógeno. También pueden utilizarse otras mezclas de foto-iniciadores en la composición del revestimiento. Los foto-iniciadores preferidos incluyen Darocur 1173, KIP 100 benzofenona e Irgacure 184. La alcanforquinona es un ejemplo de un foto-iniciador adecuado para curar una composición de revestimiento con luz visible.

La presente composición de revestimiento también puede incluir un co-iniciador o foto-iniciador sinérgico. Los co-iniciadores pueden ser (1) aminas alifáticas terciarias como metil dietanol amina y trietanol amina; (2) aminas aromáticas como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2- (dimetilamino) etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino) benzoato y 2-etilhexil-4- (dimetilamino) benzoato; (3) aminas (met) acriladas como Ebecryl 7100 y Uvecryl P104 y P115, todas de UCB RadCure Specialties; y (4) mezclas de resinas u oligómeros de acrilato o metacrilato con función amino tales como Ebecryl 3600 o Ebecryl 3703, ambas de UCB RadCure Specialties. También se pueden utilizar combinaciones de las cuatro categorías anteriores de aminas.

Las composiciones de revestimiento con grupos funcionales de éter vinílico se pueden curar mediante luz UV o luz visible utilizando foto-iniciadores generadores de catiónicos. Los ejemplos de foto-iniciadores generadores catiónicos adecuados incluyen foto-iniciadores generadores de superácidos, tales como sales de triarilsulfonio, Una sal de triarilsulfonio útil es hexafluorofosfato de trifenil sulfonio, $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ (disponible en Union Carbide como UVI 6990).

Muchas composiciones de revestimiento, que se pueden curar mediante luz UV o visible, también se pueden curar con un haz de electrones. Las técnicas y dispositivos para curar una composición de revestimiento usando un haz de electrones son conocidos en la técnica y típicamente no requieren un foto-iniciador.

La composición de recubrimiento curable también puede incluir uno de un grupo de ingredientes que pueden denominarse aditivos potenciadores del rendimiento. La composición de revestimiento puede contener más de un aditivo potenciador del rendimiento. Los aditivos potenciadores del rendimiento típicos que pueden emplearse en la composición de revestimiento curable incluyen un agente tensoactivo, un pigmento, un indicador de curado, una carga, un absorbente de UV, un estabilizador de luz de amina obstruida (HALS) y un abrillantador óptico.

La composición de recubrimiento curable puede incluir un agente tensoactivo que modifica la interacción de la composición de revestimiento curable con el sustrato, en particular, el agente puede modificar la capacidad de la composición para humedecer un sustrato. Los agentes tensoactivos también pueden tener otras propiedades. Por ejemplo, los agentes tensoactivos también pueden incluir agentes de nivelación, antiespumantes o agentes de flujo y similares. El agente tensoactivo afecta a las cualidades de la composición de revestimiento curable que incluye como se maneja la composición de revestimiento, como se extiende a través de la superficie del sustrato y como se une al sustrato. El agente tensoactivo puede estar constituido preferiblemente por aproximadamente de un 0,1 a 3% en peso de la composición de revestimiento curable. Los ejemplos de agentes tensoactivos incluyen agentes

tensoactivos de polidimetilsiloxano (por ejemplo, Silwet L-7602, Silwet L-7622; OSI Specialties o Byk 306, Byk-Chemie) y agentes tensoactivos fluorados (por ejemplo, Fluorad FC-430; 3M Company). Los agentes tensoactivos pueden incluir un antiespumante. Los antiespumantes adecuados incluyen antiespumantes de polisiloxano, tales como un metilalquilpolisiloxano como Byk 077 o Byk 500 (Byk-Chemie), o antiespumantes poliméricos (por ejemplo, Byk 051; Byk-Chemie).

Para algunas aplicaciones, se desea un revestimiento que sea al menos parcialmente transparente, coloreado, pigmentado y/o tenga otras características visuales. Los agentes para proporcionar tales propiedades también se incluyen en la invención. La composición también puede incluir un aditivo de control de brillo o un abrillantador óptico, tal como Uvitex OB, de Ciba-Geigy.

En ciertos casos es ventajoso incluir cargas o ingredientes inertes en la composición de revestimiento protector. Las cargas e ingredientes incluyen, por ejemplo, arcilla, perlas de vidrio, carbonato de calcio, talco, sílices, cargas orgánicas y similares. Las cargas se extienden, reducen el coste de, alteran la apariencia de, o proporcionan características deseables a la composición antes y después del curado. Las cargas adecuadas son conocidas por los expertos en la técnica o se pueden determinar utilizando métodos estándar. Las cargas o ingredientes inertes, cuando están presentes, comprenden preferiblemente hasta un 40% en peso de la composición de revestimiento, más preferiblemente del 0,5 al 40% en peso.

Las composiciones de revestimiento protector también pueden incluir otros ingredientes tales como aquellos que modifican las propiedades de una composición de revestimiento curable cuando se almacena, maneja o aplica y en otras etapas o etapas posteriores. Se pueden emplear en esta invención ceras, agentes de mateado, aditivos de abrasión y mar y otros aditivos similares que mejoran el rendimiento según se requiera en cantidades efectivas para mejorar el rendimiento del revestimiento curado y la composición de revestimiento. Las características de rendimiento deseables del recubrimiento incluyen resistencia química, resistencia a la abrasión, dureza, brillo, reflectividad, apariencia o combinaciones de estas características y otras características similares.

Se puede usar una variedad de otros aditivos opcionales en composiciones de revestimiento protector y serán familiares para las personas con experiencia normal en la técnica, que incluyen los descritos en Koleske et al., Paint and Coatings Industry, abril de 2003, páginas 12-86. Por ejemplo, las composiciones finales de capas de las capas superiores pueden incluir uno o más aditivos mejoradores del rendimiento o de propiedades tales como colorantes, tintes, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes niveladores, agentes antiarrugas, indicadores de curado, plastificantes, inhibidores de sedimentación, absorbentes de luz ultravioleta y similares. Además, para la aplicación que utiliza un equipo de revestimiento de fábrica (por ejemplo, los que revisten cortinas), la composición puede emplear aditivos adaptados al equipo y la instalación elegidos. Dichos aditivos se seleccionan típicamente sitio por sitio utilizando métodos estándar que serán familiares para las personas con experiencia en la técnica.

La composición colorante puede aplicarse por cualquier medio convencional conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, por laminación, pulverización, deposición por chorro de tinta o cepillado sobre el sustrato (por ejemplo superficie de hormigón). En los entornos aplicados en fábricas los métodos adecuados también incluyen el revestimiento de cortinas y otros métodos para aplicar revestimientos a un sustrato en movimiento. Por lo general, el método de aplicación afectará el resultado final. Por ejemplo, rociar el tintado creará un aspecto más natural, mientras que el cepillado creará un resultado más uniforme. El uso de capas múltiples que implican diferentes tintadas creará una mayor variedad de opciones de color exitosas. Si se desea, se puede pulverizar en un patrón o incluso depositar previamente una "resistencia" sobre el sustrato para provocar que la tintada aplicada posteriormente tinte de forma diferente la zona donde se aplicó la resistencia. En una realización, la resistencia es un material hidrófobo, que impide que la zona tintada aplicada moje la superficie del hormigón. Los materiales hidrófobos adecuados incluyen, por ejemplo, ceras (por ejemplo, ceras de parafina) aceites (por ejemplo, aceite mineral) o un disolvente hidrófobo volátil (por ejemplo, aromático 150). Los materiales de resistencia preferidos provocan que la tintada aplicada "sobresalga" en la superficie del hormigón. La resistencia se puede aplicar en cualquier diseño deseable. En otra realización, se aplica una resistencia volátil al hormigón con un patrón deseado, la tintada se aplica al hormigón y se deja secar, la resistencia hidrófoba volátil se deja evaporar haciendo de esta manera que la zona tratada con resistencia se pueda teñir y la aplicación posterior del tintado se aplica a la zona tratada previamente con la resistencia. En una realización adicional, se aplica una resistencia hidrófoba volátil al hormigón según un patrón deseado, la tintada se aplica al hormigón y se deja secar, se deja evaporar la resistencia hidrófoba volátil haciendo así que la zona tratada resistente se pueda secar, una segunda aplicación de una resistencia hidrófoba volátil se aplica al hormigón con un patrón deseado que es diferente que el patrón anterior y se aplica una aplicación posterior de la tintada al hormigón. Los métodos de aplicación anteriores se pueden repetir varias veces para formar un diseño complejo en el hormigón.

EJEMPLOS

Los siguientes son ejemplos no limitantes de composiciones de tinte que sirven para ilustrar adicionalmente las ventajas de la invención descrita.

Ejemplo 1

Este ejemplo y los siguientes describen composiciones colorantes en las que las características ácidas se desarrollan in situ a partir de ingredientes que se manipulan fácilmente. El monohidrócloruro de urea es estable, sólido y es una sal de cloruro de una urea protonada. Cuando se disuelve en agua, sin pretender imponer una teoría, se cree que el compuesto se disocia en iones de hidrógeno, especies acuosas de urea que se cree que incluyen al menos urea en equilibrio con un ácido conjugado y aniones de cloruro. Cuando la composición reacciona con un sustrato cementoso, se cree que al menos una parte de las especies acuosas de urea se descomponen en productos que incluyen amoníaco y ácido carbónico. El ácido carbónico a su vez se descompone en agua y CO₂. El amoníaco es una base más fuerte que la urea y la formación de una base más fuerte podría ayudar a la auto-neutralización de la composición. Potencialmente, la degradación de la urea también puede liberar especies ácidas adicionales para mejorar el rendimiento de ataque químico de la composición. Esquemáticamente, la urea o las bases con características de descomposición similares pueden considerarse como protección y liberación controlable del potencial ácido de la composición, lo que hace que el ácido sea más seguro de usar y aun así sea efectivo. El FeCl₂ no es solamente una sal que proporciona acción de coloración, sino que también es un ácido de Lewis. En solución acuosa, se cree que la disociación de un mol de esta sal genera aproximadamente dos moles de iones de hidrógeno.

Material	Peso (lb)	Volumen (gal.)
Agua	54,75	6,57
Monohidrócloruro de urea	9	0,89
32% de solución de FeCl ₂	37,5	3,51
Desespumante de silicona	0,1	0,011
Total	101,35	10,98

* Polímeros y polisiloxanos patentados que destruyen espuma comercialmente disponibles

Este ejemplo proporciona un material de tinte color marrón claro o "beige".

Ejemplo 2

Material	Peso (lb)	Volumen (gal.)
Agua	48,26	5,79
Monohidrócloruro de urea	9	0,89
CuCl ₂ ·2H ₂ O	15,3	0,72
Agua	18	2,16
32% de solución de FeCl ₂	9	0,84
Desespumante de silicona	0,1	0,012
Total	99,66	10,41

* Polímeros y polisiloxanos patentados que destruyen espuma comercialmente disponibles

Este ejemplo proporciona un material de tinte color verde oliva o verde.

Ejemplo 3

Material	Peso (lb)	Volumen (gal.)
Agua	19,89	2,38
Monohidrócloruro de urea	9,89	0,98
Desespumante de silicona	0,1	0,011
40% de solución de FeCl ₂	31,25	2,67
MnCl ₂ ·4H ₂ O	21,43	1,27
Monohidrócloruro de urea	1,75	0,17
Agua	15,78	1,89
Total	100,09	9,37

* Polímeros y polisiloxanos patentados que destruyen espuma comercialmente disponibles

Este ejemplo proporciona un material de tinte color marrón o "café".

Ejemplo 4

El material de tinte coloreado "beige" del Ejemplo 1 se aplicó a un sustrato de tablero de fibra de cemento y se dejó secar. Se obtuvo un color beige. El color se consigue con más plenitud después de la aplicación de las capas de acabado que se describen a continuación.

Ejemplos 4a – Capa superior curable por haz de electrones

El tablero tintado resultante del Ejemplo 4 se recubrió con un recubrimiento curado por haz de electrones que comprendía 132,5 partes de CN991 (Sartomer) y 56,8 partes de diacrilato de hexanodiol (Sartomer). El revestimiento se curó mediante un haz de electrones suministrado por AEB (Wilmington, MA) a 150 kV, velocidad lineal de 50 pies/minuto, 500 ppm de oxígeno y un ajuste del haz de 10.

El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

Ejemplos 4b – Capa superior curable por luz ultravioleta

5 El tablero tintado resultante del Ejemplo 4 se recubrió con un recubrimiento curado con ultravioleta que comprendía 132,5 partes de CN991 (Sartomer) y 56,8 partes de diacrilato de hexanodiol (Sartomer) y 10 partes de KIP100 (Sartomer). El revestimiento fue curado por dos lámparas de mercurio de media presión de 300 vatios / pulgada a una velocidad lineal de 60 pies por minuto.

10 El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

Ejemplos 4c – Capa superior de termoplástico

15 El tablero tintado resultante del Ejemplo 4 se revistió con un recubrimiento de mezcla de látex/fluoropolímero a base de agua que estaba compuesto por 159,1 partes de XK-90 (DSM, Elgin, IL), 143,19 partes de Lumiflon 4300 (Asahi Glass Company) y 25 partes de agua. El revestimiento se secó en un horno a 300°F (149°C) hasta que se alcanzó una temperatura superficial del tablero de 200°F (93,3°C).

El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

20 Ejemplos 4d – Capa superior curable por luz ultravioleta

25 El tablero tintado del Ejemplo 4 se revistió con un recubrimiento de curado con ultravioleta a base de agua que constaba de 100 partes de Bayhydrol UV LS2317 y 1,5 partes de Igacure 500 (Ciba). El revestimiento se curó mediante el primer aire de curado hasta que “se seca al tacto” o se seca en un horno de aire caliente a 300°F (149°C) hasta una temperatura BST (temperatura superficial del tablero) de aproximadamente 160 a 180°F (71 a 82°C) seguido de dos lámparas de mercurio de media presión de 300 vatios/pulgada a una velocidad lineal de 60 pies por minuto.

Se espera que el revestimiento resultante sea una capa protectora de larga duración.

30 Ejemplo 5

El material tintado de color “café” del Ejemplo 3 se aplicó a un sustrato de tablero de fibra de cemento y se dejó secar.

Ejemplos 5a – Capa superior curable por haz de electrones

35 El tablero tintado resultante del Ejemplo 5 fue recubierto con un revestimiento curado por haz de electrones que constaba de 132,5 partes de CN991 (Sartomer) y 56,8 partes de diacrilato de hexanodiol (Sartomer). El revestimiento se curó mediante un haz de electrones suministrado por AEB (Wilmington, MA) a 150 kV, velocidad lineal de 50 pies/minuto, 50 ppm de oxígeno y una ajuste de haz de 10.

40 El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

Ejemplos 5b – Capa superior curable por luz ultravioleta

45 El tablero tintado resultante del Ejemplo 5 fue recubierto con un revestimiento curado con ultravioleta que constaba de 132,5 partes de CN991 (Sartomer), 56,8 partes de diacrilato de hexanodiol (Sartomer) y 10 partes de KIP100 (Sartomer). El revestimiento fue curado por dos lámparas de mercurio de media presión de 300 vatios / pulgada a una velocidad lineal de 60 pies por minuto.

El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

50 Ejemplos 5c – Capa superior de termoplástico

55 El tablero tintado resultante del Ejemplo 5 se recubrió con un revestimiento de mezcla de látex/fluoropolímero con una base de agua que estaba compuesto por 159,1 partes de XK-90 (DSM, Elgin, IL), 143,19 partes de Lumiflon 4300 (Asahi Glass Company) y 25 partes de agua. El revestimiento se secó en un horno a 300°F (149°C) hasta que se alcanzó una temperatura superficial del tablero de 200°F (93,3°C).

El revestimiento resultante fue una capa superior protectora de larga duración.

Ejemplos 5d – Capa superior curable por luz ultravioleta

60 El tablero tintado resultante del Ejemplo 5 se recubrió con un revestimiento curado con luz ultravioleta a base de agua que estaba compuesto por 100 partes de Bayhydrol UV LS 2317 y 1,5 partes de Igacure 500 (Ciba). El revestimiento fue curado por el aire primario de secado hasta que “se seca al tacto” o se seca en un horno de aire caliente a 300°F (149°C) hasta una temperatura BST (temperatura superficial del tablero) de aproximadamente 160 a 180°F (71 a 82°C) seguido de dos lámparas de mercurio de media presión de 300 vatios / pulgada a una velocidad lineal de 60 pies por minuto.

65

Se espera que el revestimiento resultante sea una capa superior protectora de larga duración.

REIVINDICACIONES

1. Un método para colorear un sustrato cementoso o mineral, que comprende las etapas de:
 - 5 a) proporcionar una composición que comprende una mezcla de reacción de (i) un ácido que tiene un pKa menor de 6; (ii) una base débil, en la que el ácido conjugado de la base débil tiene un pKa menor de 7 y mayor que el pKa del ácido; y (iii) una o más sales metálicas capaces de impartir un color cuando la composición se aplica al sustrato de fibra de cemento;
 - 10 b) aplicar la composición a al menos una parte de la superficie del sustrato, en la que la etapa de aplicar comprende al menos parcialmente humedecer la superficie con un exceso de la composición;
 - c) permitir a la composición reaccionar con la superficie del sustrato para desarrollar color; y
 - d) aplicar un revestimiento protector para cubrir la superficie del sustrato, en la que el revestimiento protector se obtiene de ingredientes que comprenden al menos un componente curable por radiación.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (d) comprende el revestimiento protector que utiliza radiación para el curado.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido tiene un pKa menor que 1.
- 20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende además un agente complejo de iones metálicos.
- 25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método comprende además la etapa de secado de la superficie del sustrato.
6. El método de la reivindicación 5, que comprende además la etapa de neutralización de la superficie coloreada.
- 30 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento protector es al menos parcialmente transparente.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de: aplicar una resistencia hidrófoba a la superficie antes de aplicar la composición.
- 35 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la base débil puede descomponerse al aplicarla al sustrato en uno o más componentes que comprenden otra base.
- 40 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la base débil puede descomponerse al aplicarla al sustrato en uno o más componentes que tienen una presión de vapor mayor que 0,01 psi (68,95 Pa) a 25° C.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción incluye un líquido acuoso portador y un producto de reacción que es una sal de una base protonada.
- 45 12. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la superficie es una superficie de un producto de revestimiento que comprende fibra de cemento.