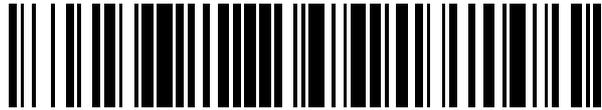


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 358 831**

21 Número de solicitud: 200930949

51 Int. Cl.:  
**C04B 41/50** (2006.01)  
**C01B 21/068** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **03.11.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2011**

Fecha de la concesión: **14.11.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **24.11.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**24.11.2011**

73 Titular/es:  
**COSENTINO S.A.U.**  
**FRANCISCO MARTINEZ 2**  
**04867 MACAEL, ALMERIA, ES**

72 Inventor/es:  
**GRACIA TORRES, FRANCISCO;**  
**RAMON MORENO, JOSE LUIS;**  
**MORELLON ALQUEZAR, LUIS;**  
**POZAS BRAVO, RAUL;**  
**TERRADO SIESO, EVA MARIA;**  
**RODRIGUEZ GARCIA, SALVADOR CRISTOBAL;**  
**SESE MONCLUS, JAVIER;**  
**STRICHOVANEC, PAVEL;**  
**IBARRA GARCIA, RICARDO y**  
**PARDO GARCIA, JOSE ANGEL**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

54 Título: **SUSTRATO DE PIEDRA NATURAL RECUBIERTO Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Sustrato de piedra natural recubierto y procedimiento de obtención.

La presente invención describe un procedimiento para la obtención de un sustrato de piedra natural que comprende un recubrimiento de nitruro de silicio sobre al menos parte de su superficie que comprende una etapa de deposición de dicho recubrimiento de nitruro de silicio mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). La invención describe asimismo el sustrato de piedra natural obtenible mediante dicho procedimiento así como su utilización en construcción y decoración como tablonas, tejas, losas, etc.

ES 2 358 831 B2

## DESCRIPCIÓN

Sustrato de piedra natural recubierto y procedimiento de obtención.

### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sustrato de piedra natural provisto de un recubrimiento protector de nitruro de silicio, así como a un procedimiento para la obtención del mismo. La presente invención también se refiere a la utilización de dicho sustrato de piedra natural recubierto en sectores como la construcción y la decoración.

10

### Antecedentes de la invención

Las piedras naturales como por ejemplo el granito, el mármol, o la pizarra, entre otras, constituyen un material ampliamente utilizado en el sector de la construcción como elemento funcional y decorativo. Las piedras naturales son ampliamente utilizadas en suelos, paredes, techos, encimeras de cocina etc. Sin embargo las piedras naturales generalmente utilizadas en dicho sector presentan algunas desventajas debido a su naturaleza porosa que limitan su empleo en construcción. Entre estas desventajas cabe destacar la baja resistencia frente a determinados productos químicos a los que resultan expuestos habitualmente durante su uso tales como el vino, el vinagre, o el zumo de limón.

Para superar este inconveniente se han desarrollado métodos en el estado de la técnica que en general requieren el empleo de productos comerciales sobre la piedra natural típicamente después de su instalación que deben ser aplicados repetidas veces de forma periódica para su correcto mantenimiento. Estos productos se basan en alquilsiloxanos ó fluoropolímeros que dotan a las superficies de propiedades hidrofugantes. Sin embargo, ninguno de ellos garantiza una protección efectiva frente a ácidos ya que no recubren el sustrato de manera homogénea. Son agentes selladores que taponan los poros pero no impiden el contacto de la gota ácida con la superficie no porosa del sustrato.

Por tanto existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un método alternativo para obtener artículos de piedra natural resistentes frente a agresiones externas y al deterioro antes de su instalación que superen las desventajas arriba mencionadas.

30

### Descripción de la invención

En un aspecto la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un sustrato de piedra natural que comprende un recubrimiento de nitruro de silicio sobre al menos parte de su superficie. El procedimiento, en adelante procedimiento de la invención, comprende una etapa de deposición de dicho recubrimiento de nitruro de silicio mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), en adelante PECVD.

El sustrato de piedra natural de la presente invención puede presentar en general distintas dimensiones y formas que varían en función de la aplicación a la que se oriente. El sustrato puede ser, por ejemplo, una pieza de construcción o de decoración tal como una plancha, una tabla, un tablón, un azulejo, una teja, una losa, o una loseta, entre otros, los cuales son útiles para la construcción y/o decoración de suelos, techos, fachadas, encimeras de cocina, escaleras, etc.

Las piedras naturales que constituyen el sustrato pueden ser, en general, de cualquier naturaleza y procedencia geográfica. En particular son aquellas que encuentran típicamente aplicación en el sector de la construcción y la decoración como por ejemplo, pizarra, granito, mármol, arenisca, caliza etc. En una realización particular dicha piedra natural es mármol, como por ejemplo, blanco Macael, marrón emperador blanco marfil, indalo o perlado.

El procedimiento de la invención se realiza en cualquier aparato adecuado para realizar una deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). Un aparato adecuado está provisto de una cámara de vacío en la que se introduce la superficie de piedra natural. Típicamente, la superficie se prepara antes de introducirla; la preparación comprende pulir la superficie, limpiar, generalmente con un disolvente orgánico tal como alcohol isopropílico, y secar, por ejemplo, con gas N<sub>2</sub>.

En el aparato en el que se lleva a cabo el procedimiento de invención se introducen de forma convencional los reactivos formadores del recubrimiento en forma gaseosa. Pasan por un electrodo y mediante descarga eléctrica entre este electrodo y el contraelectrodo se genera un plasma que consiste en iones y electrones no unidos entre sí, que puede existir en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. En la presente invención se introduce un precursor de silicio, como por ejemplo el gas silano, diluido en 95% de helio, que se mezcla con un precursor de nitrógeno, como por ejemplo, el gas amoniaco de elevada pureza, preferiblemente del 99,999%. Los flujos de los gases utilizados pueden variar entre amplios márgenes. En general el flujo de amoniaco en condiciones estándar es de 25 ml/min (sccm), y el flujo de silano en condiciones estándar es 75 ml/min (sccm).

Con esta composición el recubrimiento que se obtiene es de nitruro de silicio con un contenido de hidrógeno típico de 20% atómico, aunque dicho contenido puede variar dependiendo de las condiciones del procedimiento.

El procedimiento de invención se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 500°C, preferiblemente entre 100°C y 400°C, y más preferiblemente entre 125°C y 350°C. La potencia de la radiofrecuencia depende de la geometría del

reactor, especialmente del área de los electrodos, y para un área de 500 cm<sup>2</sup> puede estar comprendida entre 10 W y 600 W. La presión puede estar comprendida entre 1 Pa (10<sup>-2</sup> mbar) y 1000 Pa (10 mbar) y los tiempos típicos de recubrimiento están entorno a 60 minutos. La deposición del procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en modo continuo o pulsado, preferiblemente continuo. En una realización particular el procedimiento se hace en modo continuo con una potencia de 100 W y una frecuencia de 13.56 MHz.

El sustrato de piedra natural puede opcionalmente someterse antes de la etapa de deposición a un pretratamiento con plasma. El pretratamiento con plasma consiste en modificar la superficie del sustrato de piedra natural alterando sus propiedades, de forma que se generan grupos químicos sobre la misma, como hidroxilos, aminas, fluoruros etc., en función del tipo de plasma utilizado. En el procedimiento de la invención el plasma puede ser de oxígeno, de argón, de helio, de nitrógeno, entre otros, y sus mezclas. Se introduce el gas a un flujo que puede variar entre amplios márgenes típicamente de 60 ml/min (sccm). La temperatura del pretratamiento está generalmente entorno a 150°C, la presión es generalmente 40 Pa (0,4 mbar), y el tiempo es típicamente de 15 minutos.

El procedimiento de la invención puede comprender opcionalmente una etapa de resinado convencional del sustrato de piedra natural. Alternativamente el sustrato de piedra natural puede adquirirse ya resinado de forma comercial.

El procedimiento de la invención permite controlar la microestructura y el espesor de la capa resultante lo cual permite lograr el mejor grado de protección en cada caso.

El recubrimiento de nitruro de silicio obtenido sobre el sustrato presenta un espesor variable en función de las condiciones y del tiempo de deposición. En general dicho espesor está generalmente comprendido entre 100 nm y 2500 nm. El recubrimiento de nitruro de silicio además puede consistir en una o más capas distintas entre sí de nitruro de silicio que pueden presentar espesores variables.

En este sentido en una realización particular del procedimiento de la invención se realizan una o más etapas diferentes de deposición de forma consecutiva sobre el sustrato de partida dando lugar a un recubrimiento constituido por una o más capas con distintas características y propiedades.

En otra realización particular del procedimiento de la invención se depositan una o más capas adicionales sobre el sustrato recubierto de la invención que pueden ser, en principio, de cualquier material. Dicha o dichas capas pueden ser depositadas mediante cualquier método conocido para un experto en la materia.

El recubrimiento de nitruro de silicio es transparente, lo cual resulta muy ventajoso ya que permite mantener la apariencia decorativa original de la piedra natural.

La eficacia del recubrimiento de nitruro de silicio sobre el sustrato frente a la agresión de determinadas sustancias químicas se pone de manifiesto en ensayos experimentales llevados a cabo por los inventores. En estos ensayos se ha evaluado la resistencia de un sustrato que comprende un recubrimiento según la invención frente a la agresión de ácidos y las manchas que ocasionan y la variación de dicha resistencia en función del espesor del recubrimiento. Para ello los inventores han depositado vino, vinagre, zumo de limón y bebidas carbonatadas (como por ejemplo, CocaCola) respectivamente sobre dicho sustrato, y han observado que se muestra resistente frente a dichas sustancias durante períodos de tiempos elevados. El tiempo durante el cual el sustrato recubierto presenta resistencia frente a las manchas depende en primer lugar de la propia naturaleza de la piedra natural, y está generalmente comprendido entre 10 minutos y 8 horas según se expone en las Tablas de los ejemplos.

El recubrimiento de nitruro de silicio depositado a alta temperatura (125-350°C) según el procedimiento de la invención presenta elevada densidad y dureza. De este modo se minimiza la porosidad del mismo y de este modo su resistencia a ácidos aumenta y mejora su resistencia a la abrasión. A su vez al aumentar el espesor de la capa, disminuye la probabilidad de que la sustancia ácida penetre y ataque el sustrato original.

A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Depósito de nitruro de silicio sobre mármol pulido (Variedad Marrón Emperador)*

Preparación de la superficie: la superficie se limpió con alcohol isopropílico y se secó con gas N<sub>2</sub>. A continuación se llevó a cabo un tratamiento de plasma de oxígeno para favorecer la adhesión de la capa:

- Potencia de radio frecuencia = 150 W @ 13,56 MHz
- Flujo de gas: 60 sccm de O<sub>2</sub>
- Temperatura: 150°C

- Presión: 40 Pa ( $4 \cdot 10^{-1}$  mbar)
- Tiempo: 15 minutos

5 La deposición de diferentes espesores (200 nm, 400 nm, 800 nm y 1200 nm) de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por PECVD en modo continuo realizado a diferentes temperaturas de deposición se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- Gases precursores: Silano ( $\text{SiH}_4$  diluido en 95% He), Amoníaco (99,999%  $\text{NH}_3$ )
- Potencia de radiofrecuencia: 100 W @ 13,56 MHz
- Flujo de gases: 25 sccm  $\text{NH}_3$ , 75 sccm  $\text{SiH}_4$
- Presión de proceso: 30 Pa ( $3 \cdot 10^{-1}$  mbar)

15 En la tabla 1, se muestra el tiempo máximo (expresado en minutos) que resisten las superficies sin ser marcadas por las diferentes sustancias ácidas frente a las que son expuestas, en función de la temperatura de deposición del nitruro de silicio:

	Sin proteger	Protegida 350°C	Protegida 250°C	Protegida 125°C	Protegida 40°C
25	Vino	1	480	480	20
	Vinagre	1	480	480	15
	Zumo limón	1	480	480	15
30	Coca-Cola®	1	480	480	20

35 Como se puede apreciar, la superficie protegida con nitruro de silicio presenta unas prestaciones frente al ataque de ácidos muy superiores en relación a la superficie sin proteger, especialmente cuando la deposición se realiza a elevadas temperaturas (entre 125-350°C).

40 A su vez en la tabla 2, se muestran los resultados de resistencia frente ácidos mostrados por las superficies protegidas con nitruro de silicio depositado a 250°C en función del espesor de la capa:

	1200 nm	800 nm	400 nm	200 nm	0 nm	
45	Vino	480	480	360	30	1
	Vinagre	480	480	120	20	1
	Zumo limón	480	480	360	20	1
50	Coca-Cola®	480	480	360	30	1

55 Como se puede observar, la eficiencia de la protección va disminuyendo conforme va disminuyendo el espesor de la capa depositada.

#### Ejemplo 2

60 *Depósito de capas de 1200 nm de espesor de nitruro de Silicio por PECVD sobre diferentes variedades de mármol pulido*

El proceso de preparación y pretratamiento de la superficie se realizó en las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 1.

65 Las condiciones del depósito empleadas fueron:

- Gases precursores: Silano ( $\text{SiH}_4$  diluido en 95% He), Amoníaco (99,999%  $\text{NH}_3$ )

- Potencia de radiofrecuencia: 100 W @ 13,56 MHz
- Flujo de gases: 25 sccm NH<sub>3</sub>, 75 sccm SiH<sub>4</sub>
- Temperatura de proceso: 350°C
- Espesor: 1200 nm
- Presión de proceso: 30 Pa (3 · 10<sup>-1</sup> mbar)

En la tabla 3, se muestra el tiempo máximo que resisten las diferentes superficies sin ser marcadas por las diferentes sustancias ácidas frente a las que son expuestas.

	Resistencia frente al ataque químico (min)				
	Blanco Macael	Perlado	Indalo	Crema marfil	Marrón emperador
Vino	400	480	> 480	360	480
Vinagre	180	480	> 480	240	480
Zumo limón	240	480	> 480	240	480
Coca-Cola®	240	480	> 480	360	480

Como se puede apreciar, en función de la variedad del mármol, la protección que ofrece el nitruro de silicio frente al ataque químico cambia, si bien en todos los casos existe una clara mejora en las prestaciones del material frente al ataque de ácidos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la obtención de un sustrato de piedra natural que comprende un recubrimiento de nitruro de silicio sobre al menos parte de su superficie que comprende una deposición de dicho recubrimiento de nitruro de silicio mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de deposición se lleva a cabo entre 0°C y 500°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la deposición se lleva a cabo en modo continuo.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además una etapa de tratamiento con plasma antes de la etapa de deposición del recubrimiento.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el recubrimiento se obtiene a partir de gas silano y amoniaco.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el gas silano está diluido en 95% de He.
- 20 7. Sustrato de piedra natural con recubrimiento de nitruro de silicio obtenible mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Sustrato según la reivindicación 7, en el que la piedra natural es mármol.
- 25 9. Sustrato según una de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el recubrimiento comprende una o más capas de nitruro de silicio.
10. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el recubrimiento presenta un espesor comprendido entre 100 nm y 2500 nm.
- 30 11. Empleo de un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en construcción o decoración.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930949

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.11.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B41/50** (01.01.2006)  
**C01B21/068** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008125969 A2 (LAPIDEI NANTECH S R L et al.) 23.10.2008, todo el documento.	1-11
A	ES 2006119 A6 (UNION EXPLOSIVOS RIO TINTO) 01.04.1989, todo el documento.	1-11
A	US 2007157666 A1 (STARCKE STEVEN F et al.) 12.07.2007, todo el documento.	1-11

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
18.02.2011

Examinador  
M. García Poza

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.02.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008125969 A2 (LAPIDEI NANTECH S R L et al.)	23.10.2008
D02	ES 2006119 A6 (UNION EXPLOSIVOS RIO TINTO )	01.04.1989
D03	US 2007157666 A1 (STARCKE STEVEN F et al.)	12.07.2007

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un sustrato de piedra con un recubrimiento de nitruro de silicio.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de un sustrato de piedra con un recubrimiento de óxido de silicio. El sustrato de piedra, que puede ser granito o mármol, se recubre con óxido de silicio mediante un procedimiento de deposición química en fase vapor asistido por plasma de radiofrecuencia, a partir de mezclas de hexametildisiloxano y oxígeno. El recubrimiento presenta un espesor de 3 micrómetros. El objeto del recubrimiento es proteger la piedra del desgaste, la corrosión y el manchado, por ejemplo, por sustancias grasas que se introducen en los poros de la piedra.

El documento D02 divulga recubrimientos de nitruro de silicio depositados en un reactor químico en fase vapor asistido por plasma a partir de silano y amoníaco.

El documento D03 divulga piedras preciosas recubiertas por distintos compuestos como, por ejemplo, nitruro de silicio. En este documento también se divulga que una de las posibles técnicas para depositar dichos recubrimientos es la técnica de deposición química en fase vapor asistido por plasma.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de preparación de un sustrato de piedra natural recubierto con nitruro de silicio que comprende la deposición química en fase vapor asistida por plasma del recubrimiento. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a dicho procedimiento a partir de la información divulgada en estos documentos.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica se concluye que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 11 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).