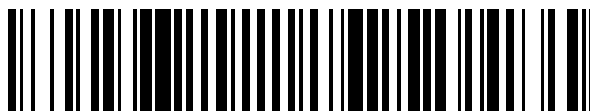


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 074**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)

C04B 41/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2009** **E 09746240 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013** **EP 2285756**

54 Título: **Artículo fabricado a partir de un material de piedra tratado superficialmente, y procedimiento para su obtención**

30 Prioridad:

12.05.2008 IT VR20080056

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

26.04.2013

73 Titular/es:

AROS S.R.L. (100.0%)
Via Einaudi 4/1E
37010- Affi (Verona), IT

72 Inventor/es:

FIORATTI, STEFANO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 074 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

Artículo fabricado a partir de un material de piedra tratado superficialmente, y procedimiento para su obtención

La presente invención se refiere a un artículo fabricado a partir de un material de piedra, tal como una baldosa o una losa de granito, mármol o similar, tratado superficialmente para así obtener una o más capas de revestimiento que lo ennoblezcan, es decir, que lo hagan más resistente al ataque químico, en particular al ataque por ácido y a las manchas, así como a un procedimiento para su obtención.

Como es sabido, cuando los materiales de piedra entran en contacto con sustancias ácidas, pueden experimentar procesos de deterioro cuya gravedad depende, naturalmente, de la composición del material, de la sustancia química de ataque y del tiempo de contacto.

El ataque químico por sustancias ácidas sobre materiales de piedra es obviamente el resultado de la reacción entre el agente químico y el material de piedra, que puede dar lugar a corrosión, con la consiguiente variación de la superficie, y por lo tanto del acabado superficial del material, y/o a la absorción y la consiguiente alteración, por ejemplo, del color o del tono de color del material.

En la solicitud de patente europea EP 1.837.319, se enseña un artículo fabricado que se obtiene a partir de un material de piedra aglomerado, es decir, la denominada piedra "artificial" que además de contener material de piedra natural también incluye una resina (normalmente una o más resinas de poliéster); dicho material aglomerado tiene una capa de una composición superficial de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_w$, obtenida por medio de un procedimiento de polimerización en fase de plasma, conocido como PECVD.

Un artículo fabricado recubierto con una capa tal, según se afirma en dicho documento, tiene una buena resistencia química a sustancias ácidas (HCl), una buena resistencia a las manchas con compuestos como la lejía, jabón líquido, pasta de dientes, amoníaco, Coca-Cola® y vino, y una resistencia a los arañazos mejorada. En el mismo documento, no se especifica la interacción de la polimerización en fase de plasma de la composición $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_w$ con la resina necesariamente presente en el aglomerado. Durante el tratamiento, dicha resina se somete a calentamiento a temperaturas iguales o superiores a las de su intervalo de reblandecimiento, y así se somete a expansión, un fenómeno que puede influir negativamente en los resultados del tratamiento superficial. De hecho, en los ensayos realizados por el solicitante, se obtuvieron resultados contradictorios, y en cualquier caso dicho tratamiento con materiales de piedra artificial no produjo los efectos deseados.

El artículo "Plasma and surface diagnostics in PECVD from silicon containing organic monomers" Pure and Appl. Chem., Vol. 66, Nº 6, 1994, páginas 1373-1380, aborda las deposiciones sobre un sustrato de películas delgadas por medio de la técnica PECVD.

El artículo "Silicone-containing matrices as protective coatings, Properties and applications" Progress in Organic Coatings, vol. 55, 2006, páginas 160-167, examina las propiedades de matrices poliméricas que contienen silicona como materiales de revestimiento de materiales de construcción porosos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo fabricado a partir de un material de piedra natural, tal como una baldosa o una losa de granito o mármol, que se protege de forma segura contra el ataque por agentes químicos y/o atmosféricos.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un artículo fabricado capaz de resistir el ataque de sustancias ácidas en particular, en un grado superior al de los artículos fabricados propuestos hasta la fecha.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un artículo fabricado que tenga una o más superficies con una mayor resistencia a las manchas o a los arañazos.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento para la fabricación de un material de piedra fabricado que sea más resistente al ataque por agentes químicos y/o agentes climatológicos con respecto a los procedimientos conocidos.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un artículo fabricado a partir de un material de piedra que incluye al menos una capa de revestimiento que comprende al menos un polímero con la fórmula molecular:



en la que x puede ser un número entero o un número fraccionario entre 0,5 y 20, mientras que y, z y w pueden ser números enteros o números fraccionarios entre 0 y 20, aplicada por medio de polimerización en fase de plasma de al menos un monómero orgánico o inorgánico a base de silicio y oxígeno que está en estado gaseoso en las condiciones de reacción, el artículo fabricado que comprende además al menos una capa de revestimiento de la al menos una capa de revestimiento obtenida por la aplicación, encima de la capa de revestimiento, de al menos un compuesto a base de resina seleccionado entre el grupo que comprende:

- polímeros a base de flúor, fósforo, silicio, boro o azufre;
- polímeros organometálicos;
- polímeros termoendurecibles;
- poliuretanos, epoxiacrilatos, fenoles, poliuretanacrilato, vinilos, vinilésteres;
- polímeros de origen natural, tales como celulosa o aceite de linaza, y
- monómeros que pertenecen al grupo de compuestos acrílicos, epoxi, poliuretano y sus derivados.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de un artículo fabricado que tiene al menos una capa de revestimiento total o parcial, que comprende:

- al menos una etapa de polimerización en fase de plasma de al menos un monómero orgánico o inorgánico a base de silicio y oxígeno sobre al menos parte del artículo fabricado a partir de un material de piedra natural aplicando así al artículo fabricado al menos un polímero con la siguiente fórmula molecular:



en la que x puede ser un número entero o un número fraccionario entre 0,5 y 20, mientras que y, z y w pueden ser números enteros o números fraccionarios entre 0 y 20; y

- al menos una etapa de aplicación de al menos un compuesto a base de resina seleccionado entre el grupo que comprende:
 - polímeros a base de flúor, fósforo, silicio, boro o azufre;
 - polímeros organometálicos;
 - polímeros termoendurecibles;
- poliuretanos, epoxiacrilatos, fenoles, poliuretanacrilato, vinilos, vinilésteres;
- polímeros de origen natural, tales como celulosa o aceite de linaza, y
- monómeros que pertenecen al grupo de compuestos acrílicos, epoxi, poliuretano y sus derivados.

Preferentemente, el procedimiento de polimerización a baja temperatura de una película orgánica o inorgánica tiene lugar llevando los gases reactivos al estado de plasma, en el que por plasma en la presente descripción y en las reivindicaciones se entiende un gas excitado compuesto de electrones e iones que no están unidos, obtenido en intervalos de temperatura y presión específicos.

De acuerdo con la técnica de polimerización en fase de plasma, conocida como técnica PECVD (deposición química en fase de vapor mejorada por plasma), es decir, deposición con reacción química por medio de un plasma, un reactivo principal (monómero), posiblemente mezclado con otros gases, se lleva al estado de plasma a una presión comprendida entre 0,01 Pa y 100 Pa. En este intervalo de presiones, el monómero se fragmenta instantáneamente y se une a otras moléculas para formar el polímero, de forma que se convierte en un concentrado de especies altamente reactivas.

De acuerdo con la presente invención, con la técnica PECVD es posible depositar sobre materiales de construcción naturales, incluyendo el material de piedra en particular, películas o capas delgadas de la composición de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_w$ en la que x puede ser un número entero o un número fraccionario entre 0,5 y 20, mientras que y, z y w pueden ser números enteros o números fraccionarios entre 0 y 20, y todos ellos se pueden modificar para obtener artículos fabricados con la superficie revestida con una o más películas con características químicas que abarcan desde compuestos inorgánicos a compuestos de silicio, para así tener propiedades de resistencia a ataques químicos y resistencia a arañazos.

Los monómeros empleados para la reacción de deposición son compuestos orgánicos e inorgánicos a base de silicio y oxígeno, que están en estado gaseoso en las condiciones de reacción. Los compuestos orgánicos a base de silicio típicos que se pueden utilizar para la consecución práctica de la presente invención se seleccionan entre el grupo que comprende cualquier compuesto de organosilicio que contenga silicio y oxígeno y posiblemente carbono, hidrógeno y nitrógeno que se pueden evaporar a un intervalo de presiones comprendido entre 0,01 Pa y 100 Pa, tal como por ejemplo hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametilsilano (TMS), tetraetoxisilano (TEOS) que se alimentan a la cámara de reacción junto con oxígeno gaseoso. La relación entre las presiones parciales de ambos gases (monómero y oxígeno) determinará el tipo químico de película obtenida. El incremento de la presencia de oxígeno permite obtener un revestimiento con un contenido en carbono cada vez menor, hasta que el carbono queda excluido del revestimiento.

Los revestimientos a base de silicio típicos que se pueden usar para realizar la presente invención se seleccionan del grupo que comprende SiO_x , en la que x preferentemente está comprendido entre 1 y 3, siliconas, es decir, películas de tipo $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_w$ que contienen átomos de carbono y átomos de hidrógeno en las que el oxígeno se puede excluir como gas de procesamiento, esto es, revestimientos en los que hay capas con composiciones químicas diferentes.

De acuerdo con la presente invención, también es posible obtener varias capas de revestimiento consecutivas, y cada una de éstas puede tener sus respectivos valores de x, y, z y w mediante la modificación de la relación de las presiones parciales del gas de organosilicio y el oxígeno.

- El procedimiento de aplicación o deposición de una capa o película de revestimiento polimérica se realiza en una cámara de vacío, es decir, en comunicación fluida con una fuente de vacío o un sistema de bombeo, normalmente una o más bombas para el vacío u otro medio de succión adecuado, que es adecuado para crear una presión reducida de 0,01-100 Pa dentro de la cámara. Un artículo o artículos fabricados a partir de materiales de construcción se cargan en la cámara, y se aplica un material de película a base de Si sobre al menos una de sus caras. Los reactivos (monómeros) se llevan al estado de plasma suministrando energía a la cámara, normalmente en forma de energía electromagnética de alta frecuencia, por ejemplo, 13,56 MHz, o de baja frecuencia del orden de KHz, o de frecuencia de microondas, por medio de un generador de radiofrecuencia de cualquier tipo adecuado.
- Debido a las condiciones de baja presión prevalentes en la cámara, el plasma se convierte en un concentrado de especies altamente reactivas. Los subproductos de la reacción consisten en CO₂ y H₂O y el posible monómero sin reaccionar.
- El polímero obtenido con la técnica PECVD se revela cerca de las superficies que delimitan la cámara de vacío; el artículo o artículos fabricados a tratar se dispondrán en al menos una de estas superficies. Sobre la superficie o superficies expuestas del artículo fabricado, se obtendrá una película delgada, del orden de varios micrómetros, con una composición similar al SiO₂ del cuarzo natural o una película de tipo silicona. Si se desea, modificando la relación entre los compuestos de organosilicio y el oxígeno cada vez, se obtendrán películas multicapa en función del monómero de partida.
- Después de la aplicación de una o más películas creadas por medio del tratamiento PECVD, se aplica al menos una capa o producto de revestimiento, preferentemente a base de resina, seleccionado entre el grupo compuesto por:
- polímeros a base de flúor, tales como por ejemplo, fluoroelastómeros de perfluoropoliéter, perfluoropoliuretanos, perfluoropolioxialcanos, polímeros acrílicos fluorados, sales de fluoroalquilo y sus derivados;
 - polímeros a base de fósforo, tales como por ejemplo, polifosfacenos, policarbofosfacenos, politiofosfacenos, politionilfosfacenos y polifosfatos;
 - polímeros a base de silicio, tales como por ejemplo polisiloxanos, polisilanos, polisilazanos y policarbosilanos;
 - polímeros a base de boro, tales como por ejemplo poliboracinas;
 - polímeros a base de azufre, tales como por ejemplo politiacenos;
 - polímeros organometálicos previstos como materiales poliméricos de diversa naturaleza, en cuya estructura están contenidos complejos de metales de transición (Fe, Pt, Pd, Ir y similares, grupos metaloceno, bases de Schiff y similares);
 - polímeros termoendurecibles, tales como por ejemplo compuestos acrílicos, poliésteres, polímeros epoxi;
 - poliuretanos, epoxiacrilatos, fenoles, poliuretanacrilato, vinilos, vinilésteres;
 - polímeros de origen natural, tales como celulosa o aceite de linaza; y
 - monómeros que forman parte, por ejemplo, del grupo de compuestos acrílicos, epoxi, poliuretano y sus derivados.
- La aplicación de una o más capas de recubrimiento tiene el efecto de mejorar las características de protección del artículo fabricado, especialmente contra ataques químicos, incrementando, por tanto, la resistencia a la corrosión de los artículos fabricados tratados por medio de polimerización en fase de plasma.
- La capa o capas de revestimiento y recubrimiento aseguran una protección eficaz y duradera de las superficies recubiertas de los materiales de piedra naturales tales como mármol, granito, y piedra, en particular frente a las manchas y contra el ataque químico por productos ácidos, así como una protección frente a arañazos que se pueden generar mediante el contacto con frotamiento de materiales duros. Un buen anclaje, combinado con grosores depositados reducidos (nanométricos) permite la obtención de la deposición de una superficie elástica que también es adecuada para superficies irregulares (no planas).
- De acuerdo con una modificación preferida de la presente invención, antes de aplicar las capas/película o películas de revestimiento al artículo o artículos fabricado a base de una composición similar al cuarzo con el procedimiento de plasma, como se ha descrito anteriormente, el artículo o artículos fabricados o una parte superficial del mismo se puede tratar previamente con un procedimiento conocido como "injerto en plasma".
- Con el término "injerto", está previsto un procedimiento de acuerdo con el cual tienen lugar reacciones de oxidación al menos sobre una parte superficial de un artículo fabricado. La expresión "injerto en plasma", por otra parte, para los propósitos de la presente invención indica un procedimiento para la aplicación de grupos químicos, formados en fase de plasma, a la superficie o parte de la superficie de un artículo fabricado a partir del material de construcción (en particular piedra) a tratar. De acuerdo con el tipo de plasma empleado, es posible aplicar al artículo fabricado,

por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amina o similares. Se produce un doble efecto con el pretratamiento con el injerto en plasma: debido a su capacidad oxidante, elimina los posibles micro-contaminantes orgánicos, que se resuelven y se evaporan, y también oxida la superficie. Los gases utilizados para este procedimiento pueden ser: oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno.

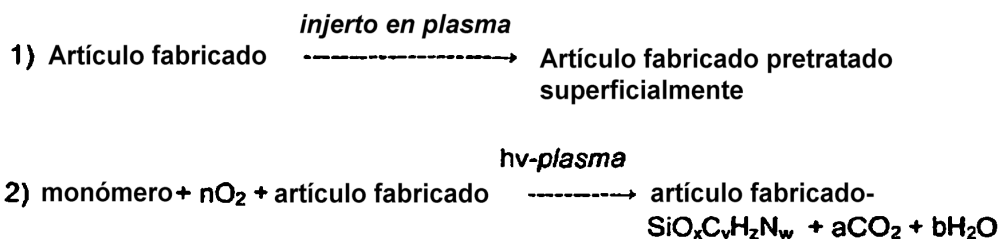
- 5 Con el procedimiento de "injerto en plasma", por tanto es posible tratar previamente un artículo fabricado, y a continuación recubrirlo por medio de una capa de revestimiento bastante delgada aprovechando el fenómeno de polimerización en fase de plasma. Esto se puede obtener, por ejemplo, disponiendo el artículo fabricado en una cámara de vacío e introduciendo en ella un principio gaseoso reactivo, posiblemente mezclado con otros gases, haciendo el vacío en la cámara de vacío hasta una presión en el intervalo de 0,01 Pa-100 Pa y llevando de esta forma el gas al estado de plasma.

El posible pretratamiento con el injerto en plasma puede permitir un anclaje mejorado entre el artículo fabricado y la película correspondiente obtenida con la técnica PECVD.

De manera ventajosa, antes del pretratamiento con el injerto en plasma, se aplica una capa de imprimación al artículo fabricado.

- 15 La secuencia operativa en un procedimiento preferido de tratamiento de la superficie de acuerdo con la presente invención se expone esquemáticamente a continuación:

0) Artículo fabricado + capa de imprimación → Artículo fabricado con capa de imprimación



3) Artículo fabricado-SiO_xC_yH_zN_w + capa de revestimiento → Artículo fabricado recubierto

- 20 Las etapas 0) y 1) son etapas opcionales.

En la cámara de vacío, las operaciones para obtener la película polimérica sobre el artículo fabricado se pueden realizar de forma continua o de forma discontinua.

- 25 Preferentemente, los tiempos de reacción en las etapas de formación de plasma (etapa 1) + 2)) y en la deposición de la película (etapa 3) sobre el artículo fabricado varían en un intervalo comprendido entre los 30 segundos y las dos horas, también en función del grosor deseado de la película a depositar.

- Después de haber sometido un artículo fabricado a las etapas 2) y 3) y posiblemente a 0) y 1), se puede realizar la evaluación de la resistencia del artículo fabricado tratado de esta forma frente a la acción de sustancias ácidas manteniendo el agente químico en contacto con la superficie tratada del material de piedra durante un cierto periodo de tiempo, y después de haber limpiado esa superficie del agente químico, se evalúa el daño causado por el ataque químico. Un agente químico puede interactuar con el artículo fabricado (material de piedra) según dos mecanismos principales, juntos o por separado:

- un mecanismo químico de reacción entre el agente y uno o más componentes del artículo fabricado, y
- un mecanismo físico de absorción y penetración del ácido o la sustancia que mancha en el artículo fabricado.

En ambos casos, se verifica una alteración de la superficie afectada del artículo fabricado.

- 35 La aplicación de sustancias ácidas sobre una superficie de un artículo fabricado, normalmente fabricado de material de piedra, por ejemplo puede modificar el acabado superficial, el color o el brillo así como la resistencia mecánica (dureza) de la propia superficie.

- Los ensayos de resistencia a sustancias ácidas de una baldosa de material de piedra de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se realizaron por medio de evaluación visual y medición de la variación del brillo y la rugosidad.

Por "brillo" de una superficie, se quiere decir la capacidad de un material para reflejar la luz que incide sobre él.

El brillo de un material de piedra normalmente se mejora por medio del labrado y pulido con el objetivo de eliminar la rugosidad o aspereza del material. No obstante, no todos los materiales se pueden pulir de la misma forma, y por

tanto el brillo de un material de piedra depende en gran medida no solo del procesamiento al que se somete sino también de su composición química, color, textura, etc.

La medición del brillo de una superficie de un material de piedra se puede realizar con un instrumento, conocido como brillómetro, que detecta y analiza los rayos de luz reflejados por la propia superficie. La medición se determina en forma de porcentaje de intensidad de luz reflejada desde un punto de la superficie en referencia a los parámetros de una placa patrón en el interior del brillómetro.

El instrumento utilizado para todas las mediciones fue un brillómetro modelo Handy Gloss Checker IG-310 producido por Horiba Ltd de Kioto - Japón.

Por su parte la rugosidad se detectó por medio de un cabezal detector que, movido con una unidad de avance adecuada, detecta y amplifica una señal relacionada con la rugosidad de la superficie de un perfil que detecta deslizándose sobre una superficie.

El instrumento utilizado para todas las mediciones de rugosidad es el modelo SJ-301 producido por Mitutoyo Corporation de Kanagawa (Japón).

Los reactivos con los que se realizaron los ensayos de resistencia al ataque con sustancias ácidas fueron:

- Descalcificador de agua Viakal con pH 1,7;
- Jugo de limón con pH 2,5;
- Coca-Cola con pH 3;
- Vinagre de vino tinto Arco con pH 3;
- Ketchup Gaia con pH 3,5;

El ensayo se realizó a temperatura ambiente.

Los ensayos se realizaron sobre tres baldosas pulidas de un tamaño de 30 × 30 cm.

Los materiales utilizados para las baldosas son: mármol de Carrara y Botticino Fiorito, el primero es un "mármol" en el sentido geológico, el segundo es una piedra caliza común que se utiliza en la fabricación de artículos fabricados para la construcción.

En una primera etapa de tratamiento, la deposición con PECVD se realiza sobre ambos materiales por medio de tres procedimientos:

- un primer procedimiento (denominado "S60", abreviado) realizado durante aproximadamente 60 minutos, que provoca la aplicación de un compuesto similar al cuarzo natural (SiO_2);
- un segundo procedimiento (denominado "SX60", abreviado) realizado durante aproximadamente 60 minutos, que provoca la aplicación de un compuesto con contenido de oxígeno ($\text{SiO}_{2,5}$) superior al procedimiento "S60";
- un tercer procedimiento (denominado "SM3030", abreviado) realizado durante aproximadamente 30 minutos para la aplicación de una primera capa de un compuesto a base de nanocuarzo y nanosilicona, y a continuación realizado durante otros 30 minutos para la aplicación de una segunda capa.

De este modo se obtuvieron tres baldosas de cada material, y cada una de ellas se dividió en 4 zonas; sobre 3 de estas 4 zonas, se aplicó la capa de revestimiento correspondiente por medio de un paño, como se ilustra a continuación:

N	A	B	C
---	---	---	---

Zona A: 7 × 30 cm de tamaño: tratamiento PEVCD + capa de revestimiento de tipo A (Protex (compuesto fluorado) + Hydrex (compuesto de silicona), producido por Tenax SpA de Volargne - Italia);

Zona B: 7 × 30 cm de tamaño: tratamiento PEVCD + capa de revestimiento de tipo B (Protex);

Zona C: 7 × 30 cm de tamaño: tratamiento PEVCD + capa de revestimiento de tipo C (que es un polímero de flúor que cataliza con rayos UV);

Zona N: 7 × 30 cm de tamaño: tratamiento PEVCD sin capa de revestimiento.

Para cada zona se utilizaron aproximadamente 50 ml/m² de capa de revestimiento.

A continuación una baldosa se trató solo con los compuestos A-C, y por tanto sin la disposición previa de polímero por medio de polimerización en fase de plasma. La baldosa se dividió de la misma manera (zonas A-C y N) que la baldosa tratada con las partículas poliméricas.

A continuación se midió el brillo de cada zona en al menos cinco puntos diferentes de las baldosas sin deposición polimérica y el valor promedio detectado se tomó como medida de referencia antes del ataque químico por medio de sustancias ácidas.

Después de haber repartido la capa de revestimiento, la baldosa se dejó reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) durante 10 minutos aproximadamente y el posible producto en exceso (resina o capa de revestimiento) se retiró de las cuatro zonas. Después de 24 horas, los reactivos/sustancias ácidas se pusieron en contacto con las superficies de las baldosas y más en particular con las zonas A-C y N.

- 5 Para la aplicación de la sustancia ácida, se prepararon pocillos de contención por medio de silicona (material de contención), que posteriormente se llenaron con la sustancia ácida. La temperatura siempre se mantuvo en torno a temperatura ambiente (25 °C).

- 10 Las sustancias ácidas/reactivos se mantuvieron en contacto con el material de piedra durante 2 horas. Después de este tiempo, los reactivos se retiraron y las muestras se lavaron con agua del grifo, se secaron y posteriormente se limpiaron con alcohol. El material de contención también se retiró.

Se aplicó ketchup en una cantidad igual a 1 g aproximadamente, mientras se aplicaban los otros agentes ácidos en cantidades iguales a 1,5 ml aproximadamente.

- 15 Después de 24 horas, se evaluó el efecto de los reactivos por medio de la observación de la mancha, por medio de la medición del brillo en 5 puntos de la zona alterada y, para las baldosas con el tratamiento PEVCD que obtuvieron los mejores resultados, por medio de la medición de la rugosidad.

La comparación entre los valores obtenidos del brillo, rugosidad y observación de la mancha y los valores medidos antes del ataque con el ácido constituyen una medida de la resistencia del material (tratado con resina y película de cuarzo) al ataque del reactivo.

Los resultados se presentan en las siguientes Tablas 1-26.

- 20 Tabla 1: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Carrara, que no había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo, medido antes del ataque con el reactivo.

Artículo no sometido a tratamiento PEVCD	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Brillo de referencia					Brillo de referencia					Brillo de referencia					Brillo de referencia				
Carrara	97					88					98					97				

Artículo no sometido a trat. PEVCD	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Carrara	4	7	57	2	20	5	6	58	4	29	4	4	49	3	24	7	5	45	4	28

Tabla 2: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Carrara, que no había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo.

25

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Carrara	53	73	66	65	62	84	76	70	76	91	74	78	89	90	71	86	85	74	73	81

Tabla 3: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

Artículo sometido a trat. con Sx60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Carrara	55	76	64	61	78	45	90	87	70	60	74	87	95	86	75	63	68	65	66	64

Tabla 4: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo Sx60.

5

Artículo sometido a trat. con SM3030	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Carrara	64	69	65	56	77	87	63	82	81	86	91	78	91	33	91	82	86	93	85	91

Tabla 5: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo SM3030 multicapas.

Tabla 6: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Botticino, que no había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo, medido antes del ataque con el reactivo.

Artículo no sometido a tratamiento con PEVCD	No tratado Comparativo	Protex + Hydrex Comparativo	Protex Comparativo	UVS1 Comparativo
	Brillo de referencia	Brillo de referencia	Brillo de referencia	Brillo de referencia
Botticino	84	86	93	82

10

Artículo no sometido a trat. con PEVCD	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Botticino	23	20	50	30	32	17	31	44	19	21	19	18	48	31	43	24	9	46	32	31

Tabla 7: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Botticino, que no había sido tratado con nanocuarzo.

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Botticino	75	75	79	61	68	83	86	81	60	59	57	84	83	62	63	70	80	75	74	66

Tabla 8: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

Artículo sometido a trat. con Sx60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Botticino	67	77	84	76	59	56	57	55	58	57	67	71	69	66	67	57	64	63	61	55

Tabla 9: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo Sx60.

5

Artículo sometido a trat. con SM3030	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Botticino	70	72	75	58	76	73	82	73	51	82	73	81	73	60	79	68	81	82	81	71

Tabla 10: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo SM3030 multicapas.

Leyenda;

10 Mancha: + = ligera mancha; ++ = mancha muy visible; +++: = mancha que tiene el color del sustrato; ++++: = mancha que tiene un color diferente con respecto al color del sustrato; +++++: = mancha que tiene un color muy diferente con respecto al color del sustrato;

15 Cambio de brillo: + =: eliminación de brillo en puntos individuales; ++ = eliminación difusa de brillo a lo largo de toda la zona de contacto; ++++ = eliminación uniforme de brillo a lo largo de toda la zona de contacto; +++++ = corrosión del sustrato en puntos individuales; +++++ = corrosión del sustrato a lo largo de toda la zona de contacto.

Carrara	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo no sometido a trat. PEV CD	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ +	++ +	++ ++	++ +	++ +	++ +	++ +	++ +	++ +	++ +	++ +	++ +	++ ++	++ +	++ +	++ +	++ +	++ ++	++ +	++ +
Cambio de brillo	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++

Tabla 11: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre un material de Carrara, que no había sido tratado con nanocuarzo.

Carrara	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con S60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	+	+	++ ++	+	/	/	/	++	/	/	/	/	++ +	+	/	/	+	+	/	/
Cambio de brillo	++ +	+	/	++	+	++	/	/	+	+	+	/	/	++	+	+	/	/	+	+

Tabla 12: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre un material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

5

Carrara	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con Sx60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	+	/	++ ++	+	/	+	/	++ ++	+	/	/	/	++ ++	+	/	/	/	++	+	/
Cambio de brillo	++ +	++	/	++ +	+	++ +	++	/	++	+	++	++	/	++	+	+	+	/	+	+

Tabla 13: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre un material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo Sx60.

Carrara	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con SM3030	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	+	/	++ ++	/	/	+	/	++ ++	/	/	+	/	++ ++ +	/	/	/	/	++ +	/	/
Cambio de brillo	++ +	++ +	/	++ ++ +	+	++	++ +	/	++ ++	/	++	++ +	/	++ ++ +	/	++	++ +	/	++ +	/

Tabla 14: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre un material de Carrara, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo SM3030 multicapas.

Botticino	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo no sometido a trat. PEVCD	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +
Cambio de brillo	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +	++ ++	++ ++	++ +	++ ++	++ +

Tabla 15: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de Botticino, que no había sido tratado con nanocuarzo.

5

Botticino	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con S60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	/	/	+	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cambio de brillo	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tabla 16: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

Botticino	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con Sx60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	/	/	+	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cambio de brillo	+	/	/	/	/	+	/	/	/	/	+	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tabla 17: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo Sx60.

Botticino	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Ejemplo de la invención					Protex Ejemplo de la invención					UVS1 Ejemplo de la invención				
Artículo sometido a trat. con SM3030	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	/	/	+	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cambio de brillo	+	+	/	/	/	+	/	/	/	/	+	/	/	/	/	+	/	/	/	/

Tabla 18: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de Botticino, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo SM3030 multicapas.

5

Tabla 19: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Carrara, que no había sido tratado con nanocuarzo, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo no sometido a tratamiento PEVCD	Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Carrara	0,04	0,25	0,04	0,31	0,03	0,38	0,04	0,26	0,04	0,35

10 Tabla 20: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Carrara, que no había sido tratado con nanocuarzo, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo no sometido a tratamiento PEVCD	Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Canadá	2,50	15,19	8,33	49,87	0,10	1,76	2,62	16,17	0,39	3,29

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado										Protex + Hydrex									
	Comparativo										Ejemplo de la invención									
	Medición de la rugosidad (μm)										Medición de la rugosidad (μm)									
Carrara	Ra					Ry					Ra					Ry				
	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,49	0,52	0,89	0,42	0,48	0,04	0,08	0,04	0,04	0,05	0,81	1,12	0,54	0,35	1,16
Artículo sometido a trat. con S60	Protex										USV1									
	Ejemplo de la invención										Ejemplo de la invención									
	Medición de la rugosidad (μm)										Medición de la rugosidad (μm)									
Carrara	Ra					Ry					Ra					Ry				
	0,04	0,07	0,04	0,03	0,04	0,48	1,18	0,44	0,59	0,44	0,06	0,05	0,08	0,04	0,05	0,84	0,57	0,88	0,58	0,43

Tabla 21: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Carrara, que había sido tratado con nanocuarzo S60 (5 valores detectados).

5 Tabla 22: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Carrara, que había sido tratado con nanocuarzo S60 y Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Carrara	0,28	2,53	0,03	0,30	0,18	3,17	0,04	0,51	0,06	1,45

Tabla 23: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Botticino, que no había sido tratado con nanocuarzo, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo no sometido a tratamiento PEVCD	Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Botticino	0,03	0,37	0,40	6,55	0,08	0,86	0,10	2,24	0,52	7,54

Tabla 24: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Botticino, que no había sido tratado con nanocuarzo, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo no sometido a tratamiento PEVCD	Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)		Mediciones comparativas de la rugosidad (μm)	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Botticino	2,82	23,06	7,76	48,67	0,19	3,00	6,74	39,93	1,45	10,33

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado Comparativo										Protex + Hydrex Ejemplo de la invención									
	Medición de la rugosidad (μm)										Medición de la rugosidad (μm)									
	Ra					Ry					Ra					Ry				
Botticino	0,25	0,07	0,14	0,16	0,05	4,28	0,88	3,25	2,84	0,61	0,15	0,23	0,08	0,11	0,09	3,47	3,62	0,72	2,25	1,77
Artículo sometido a trat. con S60	Protex Ejemplo de la invención										USV1 Ejemplo de la invención									
	Medición de la rugosidad (μm)										Medición de la rugosidad (μm)									
	Ra					Ry					Ra					Ry				
Botticino	0,34	0,04	0,18	0,03	0,09	0,05	0,51	3,02	0,38	1,44	0,07	0,04	0,26	0,23	0,06	0,90	0,63	5,04	3,88	0,58

Tabla 25: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Botticino, que había sido tratado con nanocuarzo S60 (5 valores detectados).

Tabla 26: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material de Botticino, que había sido tratado con nanocuarzo S60 y Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)		Mediciones de la rugosidad del Ejemplo de la invención (μm)	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Botticino	0,36	5,02	0,06	0,73	0,07	1,13	0,11	2,99	0,11	2,99

A continuación se realizaron ensayos sobre un granito ligero susceptible de mancharse denominado Cachemire White.

- 10 Para realizar dichos ensayos, se utilizó una baldosa de suelo de granito de un tamaño de 30 × 30 cm y se depositó nanocuarzo con la técnica PEVCD (mediante el procedimiento S60). A continuación, la baldosa de suelo de granito se dividió en tres partes, una primera parte se trató con PROTEX + HYDREX, una segunda parte se trató con un producto a base de silano fluorado, producido por Maflon s.r.l. de Castelli Calepio (Bérgamo - Italia), al tiempo que la tercera parte no se trató.
- 15 A continuación se aplicó lo siguiente sobre la baldosa de suelo de lasca de granito: Vino tinto Valpolicella Classico producido por Azienda Agricola Buglioni de Pescantina (Verona - Italia), café Pellini Top de Pellini Caffè SpA de Bussolengo (Verona), vinagre balsámico Ducato Estense producido por la Acetificio (fábrica de vinagre) de Balsamico srl de Módena - Italia y aceite de oliva virgen extra producido por Giusto Iacopi de Gorgigliano (Lucca - Italia).

Los resultados de estos ensayos están indicados en las siguientes Tablas 27 - 29.

Leyenda:

Mancha: +: ligera mancha; ++: = mancha muy visible; +++: = mancha que tiene el color del sustrato; ++++: = mancha que tiene un color diferente con respecto al color del sustrato; +++++: = mancha que tiene un color muy diferente con respecto al color del sustrato.

5

Granito	No tratado Comparativo				Protex + Hydrex Comparativo				Silano fluorado Comparativo			
Granito No tratado	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite
Mancha	+++++	+++++	+++++	+	++++	++++	+++	+	++	++++	+++	++

Tabla 27: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de granito Cachemire White, que no había sido tratado con nanocuarzo.

Granito	No tratado Comparativo				Protex + Hydrex Ejemplo de la invención				Silano fluorado Ejemplo de la invención			
Granito sometido al tratamiento con S60	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite
Mancha	++++	++++	+++	+++	/	/	/	/	/	/	+	/

Tabla 28: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de granito Cachemire White, que había sido sometido al tratamiento con nanocuarzo S60.

10

Granito	No tratado Comparativo				Protex + Hydrex Ejemplo de la invención				Silano fluorado Ejemplo de la invención			
Granito sometido a tratamiento con SM3030	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite	Vino tinto	Café	Vinagre balsámico	Aceite
Mancha	++++	++++	+++	+++	/	/	/	/	/	/	+	/

Tabla 29: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material de granito Cachemire White, que había sido sometido al tratamiento con nanocuarzo SM3030.

Estos resultados muestran que la aplicación de una capa de revestimiento y recubrimiento según un procedimiento de acuerdo con la presente invención provoca un incremento considerable en la resistencia a las manchas, medida por medio de evaluación visual. Para el granito, de hecho, la resistencia a las manchas fue el único ensayo significativo, puesto que el artículo fabricado ya era resistente a ácidos.

15

Tal y como se puede establecer fácilmente a partir de los resultados presentados en las tablas anteriores, por tanto, un artículo fabricado de acuerdo con la presente invención tiene al menos una capa de revestimiento + capa de recubrimiento, que mejoran la resistencia a la corrosión y la resistencia a las manchas por sustancias ácidas.

20

Los resultados han mostrado, de hecho, que la deposición de un polímero a base de silicio en combinación con un tratamiento con una capa de revestimiento (preferentemente resina) mejora considerablemente las características (lucidez, rugosidad, resistencia a las manchas), y por tanto la resistencia del artículo fabricado a la acción de sustancias ácidas o a manchas.

También se realizaron ensayos con la deposición de una capa de revestimiento y una capa de recubrimiento de acuerdo con la presente invención sobre material de piedra aglomerado; en particular, dichos ensayos se realizaron sobre 2 tipos de aglomerado (un micrograno y un macrograno) examinando 2 baldosas de suelo para cada tipo de material: uno se sometió a tensión en un horno de vacío a 75 °C durante 1 hora y a continuación se recubrió con nanocuarzo mientras aún estaba caliente (procedimiento S60 caliente) mientras que el otro se recubrió cuando estaba a temperatura ambiente (procedimiento S60).

Los resultados se expresan en las siguientes Tablas 30-45.

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Micrograno	01	35	63	45	59	06	55	61	61	70	08	48	40	63	73	04	49	51	70	56

Tabla 30: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de un material aglomerado de micrograno, que había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo S60.

Artículo sometido a trat. con S60 caliente	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Micrograno	02	40	64	26	51	63	72	70	61	56	57	68	61	57	54	40	68	55	55	54

Tabla 31: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de un material aglomerado de micrograno, que había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo S60 caliente.

Artículo sometido a trat. con S60	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Macrograno	3	52	80	25	86	20	73	69	66	72	10	68	69	65	57	07	56	62	50	81

Tabla 32: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de un material aglomerado de macrograno, que había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo S60.

Artículo sometido a trat. con S60 caliente	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Macrograno	12	50	56	07	60	33	59	66	61	70	31	69	79	70	77	07	71	80	48	84

Tabla 33: Valores de brillo (promedio de 5 valores detectados) de un material aglomerado de macrograno, que había sido sometido a tratamiento con nanocuarzo S60 caliente.

Leyenda;

Mancha: + = ligera mancha; ++ = mancha muy visible; +++ = mancha que tiene el color del sustrato; ++++ = mancha que tiene un color diferente con respecto al color del sustrato; +++++ = mancha que tiene un color muy diferente con respecto al color del sustrato;

Cambio de brillo: + = eliminación de brillo en puntos individuales; ++ = eliminación difusa de brillo a lo largo de toda la zona de contacto; +++ = eliminación uniforme de brillo a lo largo de toda la zona de contacto; ++++ = corrosión del sustrato en puntos individuales; +++++ = corrosión del sustrato a lo largo de toda la zona de contacto.

10

Micrograno	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo sometido a trat. con S60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ ++ +	++ ++ +	++	++ ++ +	+	++ ++ +	+	/	+	/	++ ++ +	/	/	+	/	++ ++ +	++ +	/	++	/
Cambio de brillo	++ ++ +	++ ++ +	++ +	++ ++ +	+	++ ++ +	+	/	+	/	++ ++ +	+	/	++	/	++ ++ +	++ ++	/	++ ++	/

Tabla 34: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material aglomerado de micrograno, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

Micrograno	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo sometido a trat. con S60 caliente	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ ++ +	++ ++ +	++	++ ++ +	++ ++ +	++ ++ +	/	/	++	/	++ ++ +	/	/	+	+	++ ++ +	+	+	+	/
Cambio de brillo	++ ++ +	++ ++ +	++ +	++ ++ +	++ ++ +	++ ++ +	/	/	++ +	/	++ ++	/	/	++ +	++	++ ++	++	/	++ +	/

Tabla 35: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material aglomerado de micrograno, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60 caliente.

15

Macrograno	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo sometido a trat. con S60	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ ++ +	++ +	/	++ ++ +	/	++ ++ +	/	/	/	/	++ ++ +	/	/	/	/	++ ++ +	++ +	/	++ +	/
Cambio de brillo	++ ++ +	++ ++ +	++	++ ++ +	/	++ ++ +	++ ++	/	+	/	++ ++ +	++ ++	/	+	/	++ ++ +	++ ++	/	++ ++	/

Tabla 36: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material aglomerado de macrograno, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60.

Macrograno	No tratado Comparativo					Protex + Hydrex Comparativo					Protex Comparativo					UVS1 Comparativo				
Artículo sometido a trat. con S60 caliente	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup	Viakal	Limón	Coca-Cola	Vinagre	Ketchup
Mancha	++ ++ +	++ ++	++	++ ++ +	/	++ ++	/	/	+	/	++ ++ +	/	/	/	/	++ ++ +	++ +	/	++ +	/
Cambio de brillo	++ ++ +	++ ++ +	++ +	++ ++ +	/	++ ++	+	/	+	/	++ ++	+	/	++ ++	/	++ ++ +	++ +	/	++ ++	/

Tabla 37: Escala de evaluación visible del efecto de la mancha sobre el material aglomerado de macrograno, que había sido sometido a la aplicación de nanocuarzo S60 caliente.

- 5 Tabla 38: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de micrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo sometido a tratamiento con S60	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Micrograno	0,10	2,15	0,08	1,66	0,09	1,41	0,08	0,87	0,09	1,77
* comparativo										

Tabla 39: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de micrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 y Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Micrograno	2,11	19,04	0,32	3,96	0,08	1,59	0,19	3,05	0,10	1,58
* comparativo										

Tabla 40: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de micrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 caliente, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo sometido a tratamiento con S60 caliente	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Micrograno	0,10	1,52	0,08	0,99	0,11	0,92	0,06	0,70	0,07	0,91
* comparativo										

5 Tabla 41: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de micrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 caliente y Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Micrograno	0,12	1,03	0,12	1,74	0,06	0,76	0,45	4,95	0,09	1,36
* comparativo										

Tabla 42: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de macrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo sometido a tratamiento con S60	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Macrograno	0,06	0,99	0,04	0,63	0,11	1,74	0,05	0,84	0,08	1,13
* comparativo										

10

Tabla 43: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de macrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 y con Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Macrograno	7,65	40,20	0,38	3,94	0,07	1,52	0,18	3,04	0,08	0,63
* comparativo										

15

Tabla 44: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de macrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 caliente, medido antes del ataque del reactivo (5 valores detectados).

Artículo sometido a tratamiento con S60 caliente	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Macrograno	0,08	1,38	0,08	0,63	0,07	0,84	0,07	0,68	0,08	0,73
* comparativo										

5 Tabla 45: Mediciones de la rugosidad Ra y Ry del material aglomerado de macrograno, que había sido tratado con nanocuarzo S60 caliente y con Protex + Hydrex, medido después del ataque del reactivo (1 valor detectado para cada mancha).

Artículo sometido a tratamiento con S60 caliente y tratado con Protex + Hydrex	Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*		Mediciones de rugosidad (μm)*	
	Viakal		Limón		Coca-Cola		Vinagre		Ketchup	
	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry	Ra	Ry
Macrograno	4,33	31,02	0,16	1,55	0,12	1,33	0,89	8,59	0,04	0,38
* comparativo										

10 Estos resultados muestran que la aplicación de una capa de recubrimiento sobre un artículo fabricado revestido con la técnica PECVD no siempre proporciona una mejora en la resistencia a sustancias ácidas. Se pueden observar, por ejemplo, los valores de brillo del micrograno o macrograno recubierto con un procedimiento S60 después de la aplicación de Coca-Cola®, o los valores de brillo del macrograno recubierto con un procedimiento S60 después de la aplicación de ketchup, o incluso otros ejemplos.

15 El solicitante considera que dicho fenómeno puede ser debido a la presencia de resina en el aglomerado, que como se ha mantenido anteriormente, durante el tratamiento podría estar sometida a calentamiento a temperaturas que son iguales o superiores a su intervalo de reblandecimiento, y así podría estar sometida a expansión.

El artículo fabricado y el procedimiento descrito anteriormente son susceptibles de numerosas modificaciones y variaciones dentro del alcance protector definido por el contenido de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo fabricado a partir de un material de piedra natural que incluye al menos una capa de revestimiento que comprende al menos un polímero con la fórmula molecular:



5 en la que x puede ser un número entero o un número fraccionario entre 0,5 y 20, mientras que y, z y w pueden ser números enteros o números fraccionarios entre 0 y 20, aplicada por medio de polimerización en fase de plasma de al menos un monómero orgánico o inorgánico a base de silicio y oxígeno que está en estado gaseoso en las condiciones de reacción,

10 **caracterizado porque** comprende al menos una capa de revestimiento de dicha al menos una capa de revestimiento obtenida por la aplicación, encima de dicha capa de revestimiento, de al menos un compuesto a base de resina seleccionado entre el grupo que comprende:

- polímeros a base de flúor, fósforo, silicio, boro o azufre;
- polímeros organometálicos;
- polímeros termoendurecibles;
- 15 - poliuretanos, epoxiacrilatos, fenoles, poliuretanacrilato, vinilos, vinilésteres;
- polímeros de origen natural, tales como celulosa o aceite de linaza, y
- monómeros que pertenecen al grupo de compuestos acrílicos, epoxi, poliuretano y sus derivados.

2. Un artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho monómero orgánico o inorgánico es un compuesto de organosilicio que se puede evaporar a una presión en el intervalo de 0,01-100 Pa.

20 3. Un artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dicho monómero orgánico o inorgánico está seleccionado entre el grupo compuesto por hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametilsilano (TMS), y tetraetoxisilano (TEOS).

25 4. Un artículo fabricado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicho artículo fabricado es tratado previamente por medio de polimerización en fase de plasma con al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que incluye oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno.

5. Un artículo fabricado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicho artículo fabricado, antes de la aplicación de dicha capa de revestimiento, es recubierto con al menos una capa de imprimación.

30 6. Un artículo fabricado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** x es un número entero o un número fraccionario comprendido entre 1 y 3.

7. Un procedimiento para la obtención de un artículo fabricado que tiene al menos una capa de revestimiento parcial o total, **caracterizado porque** comprende:

- al menos una etapa de polimerización en fase de plasma de al menos un monómero orgánico o inorgánico a base de silicio y oxígeno sobre al menos parte de dicho artículo fabricado a partir de un material de piedra natural aplicando de dicha forma a dicho artículo fabricado al menos un polímero con la siguiente fórmula molecular:



en la que x puede ser un número entero o un número fraccionario entre 0,5 y 20, mientras que y, z y w pueden ser números enteros o números fraccionarios entre 0 y 20; y

- 40 - al menos una etapa de aplicación de al menos un compuesto a base de resina seleccionado entre el grupo que comprende:
 - polímeros a base de flúor, fósforo, silicio, boro o azufre;
 - polímeros organometálicos;
 - polímeros termoendurecibles;
 - 45 - poliuretanos, epoxiacrilatos, fenoles, poliuretanacrilato, vinilos, vinilésteres;
 - polímeros de origen natural, tales como celulosa o aceite de linaza, y
 - monómeros que pertenecen al grupo de acrílicos, epoxi, poliuretano y sus derivados.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho monómero está seleccionado entre el grupo que comprende hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametilsilano (TMS), y tetraetoxisilano (TEOS).

50 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** dichos polímeros a base de flúor, fósforo, silicio, boro o azufre están seleccionados entre el grupo que incluye fluoroelastómeros de perfluoropoliéter, perfluoropoliuretanos, perfluoropolioxialcanos, polímeros acrílicos fluorados, sales de fluoroalquilo y sus derivados, polifosfacenos, policarbofosfacenos, politiofosfacenos, politionilfosfacenos y polifosfatos, polisiloxanos, polisilanos,

polisilazanos y policarbosilanos, poliboracinas y politiacenos.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** dichos polímeros organometálicos comprenden materiales poliméricos cuya estructura incluye complejos de metales de transición.

5 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 **caracterizado porque** dicha polimerización en fase de plasma se realiza a una presión en el intervalo de 100 Pa - 0,01 Pa.

12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende un pretratamiento de dicho artículo fabricado por medio de polimerización en fase de plasma de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que incluye oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

10 13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado porque** x es un número entero o un número fraccionario comprendido entre 1 y 3.

14. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado porque** dicho artículo fabricado, antes de la aplicación de dicha capa de revestimiento, es recubierto con al menos una capa de imprimación.

15