

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 778**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009** **E 09380197 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 2338940**

54 Título: **Composición de recubrimiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:

SILICALIA S.L. (100.0%)
C/ Grabador Esteve, 8
46004 Valencia, ES

72 Inventor/es:

SCHONEVELD, ERIK;
SANCHIS BRINES, FRANCISCO;
ORTEGA MURGUIALDAY, AMAYA;
GÓMEZ CORDÓN, JULIO;
LORENTE AROCA, DOLORES y
CORDERO ETCHABERRY, DIANA

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 602 778 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

Composición de recubrimiento

5 Sector de la técnica

10 La presente invención concierne, en un primer aspecto, a un método para recubrir un sustrato pétreo, entendiéndose por tal en esta descripción, un mármol natural o un agregado pétreo comprendiendo materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas aglomerados mediante un ligante, proporcionando el método una capa de recubrimiento que incrementa la dureza, aumenta la resistencia química, resistencia al desgaste y al rayado de dicho sustrato pétreo. El recubrimiento de esta invención mejora la estabilidad de la superficie frente al ataque de productos químicos y reduce las manchas.

15 El procedimiento de la invención permite tanto incrementar la vida útil, en óptimas condiciones, de sustratos pétreos tales como una plancha de mármol artificial, como ampliar considerablemente el ámbito de utilización de tales productos (dada la resistencia de la superficie expuesta a múltiples factores indicada) así como reducir el número de piezas rayadas o defectuosas durante la manipulación, el transporte y la instalación,

20 El método de dicho primer aspecto de la invención propone un recubrimiento basado en la tecnología de auto-ensamblaje que permite enlazar materiales con nanoestructuras.

Un segundo aspecto de la invención concierne a un elemento en forma de placa de material pétreo que integra un recubrimiento formado según el método propuesto.

25 En un tercer aspecto la invención aporta una composición de recubrimiento de un elemento en forma de placa de material pétreo, comprendiendo la composición un primer material organosilano y nanopartículas y/o micropartículas inorgánicas unidos en una matriz mediante un proceso de autoensamblado.

30 Estado de la técnica anterior

En el proceso actual de obtención de planchas de mármol artificial, se emplean mezclas de agregados de mármol, de granulometría perfectamente controlada que representan más del 90% de la composición del material. Como elemento ligante de las cargas se emplean en general resinas termoestables, previamente acondicionadas con catalizadores y acelerantes. Debido a la naturaleza petrográfica de los minerales empleados y las propiedades intrínsecas de las resinas de poliéster, los pavimentos de mármol artificial tienen una baja resistencia química, produciéndose desgastes y rayas que reducen la vida útil del sustrato. La resistencia al rayado y al desgaste se puede relacionar con la dureza del material o resistencia que opone un material a ser rayado por otro la cual se define como la resistencia del material a la abrasión y al rayado Mohs. Esta condición constituye una de las principales desventajas de los sustratos pétreos, tanto del mármol natural como aglomerado.

40 Los recubrimientos transparentes tradicionales basados en siliconas u otros polímeros tienen una buena resistencia frente a impactos o agresiones puntuales, pero presentan una baja resistencia cuando están sometidos a esfuerzos constantes, como son las zonas de paso, debido a la baja resistencia a la abrasión y rayado de los productos en base a siliconas y plásticos.

45 Existen diferentes tecnologías para solucionar dicho problema. Por lo general, se emplean en masa cargas (wollastonita, nanoarcillas) agentes de slip o aditivos basados en silicona. Estas técnicas son solamente válidas para aplicaciones de bajos requerimientos a desgaste. Cuando se requiere mayores resistencias al desgaste se recurre a tecnologías de recubrimientos de resinas con cargas inorgánicas y a laminados. Pero esta solución produce una superficie con un aspecto visual de plástico que esta mal valorado en el mercado de los productos de decoración de gama alta.

50 El uso de recubrimientos es una de las tecnologías más avanzadas. Generalmente, los recubrimientos se aplican para proteger, mejorar o decorar diferentes productos. Sin embargo, existe una baja adhesión entre el recubrimiento y el material polimérico debido a la baja polaridad de estos últimos. La forma de incrementar esta adhesión generalmente implica el aumento de la energía superficial del plástico a través de diferentes métodos: exposición a fuentes de alta energía como tratamiento a la llama, corona, plasma y radiación UV. En general, una superficie con gran energía superficial tiene más facilidad a ser "mojada" por el recubrimiento, por lo que el sustrato será más fácil de pintar y se mejorará la adhesión entre ambas fases. No obstante, todavía existen inconvenientes a la hora de usar estos métodos debido principalmente a razones medioambientales, a que son procesos lentos y poco uniformes, además de existir limitaciones debido a que estos materiales son poco estables térmicamente.

60 Procesos de recubrimiento especiales como Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD), and Wet Deposition Coating (o sol-gel), son tecnologías bien conocidas para depositar recubrimientos inorgánicos (SiO₂, carburos, nitruros, óxido metálicos,...) sobre diferentes sustratos incluyendo plásticos. Sin embargo, sobre

materiales plásticos este tipo de tecnología tiene ciertas limitaciones como su alto coste, baja velocidad de deposición, alto consumo energético y producción de gases tóxicos, entre otras.

5 Por la patente US5751018 se conoce un método que comprende aplicar una capa semiconductor, mediante un proceso SAM, sobre un sustrato inorgánico. En particular se propone unir de manera covalente unas fracciones ("moieties") puente, a través de un primer grupo funcional, a la superficie del sustrato inorgánico, y, mediante su otro grupo funcional, a unos nanocristales semiconductores, también de manera covalente. Las enseñanzas de esta patente no son aplicables a un recubrimiento para sustratos pétreos, al no tomar en consideración la naturaleza de dicho sustrato ni las exigencias del recubrimiento.

10 En la solicitud WO2004094303A2 se propone la unión de dos artículos mediante unas nanofibras, donde, para un ejemplo de realización, uno de los artículos es de piedra. En su memoria descriptiva se indica que puede utilizarse, para la unión, un proceso SAM en colaboración con técnicas de impresión de microcontactos, para construir las nanofibras.

15 En la solicitud EP1802455A2 se propone aplicar un recubrimiento de fosfato de aluminio a un sustrato. En su memoria descriptiva se indica que tal recubrimiento, entre otros, aporta una mayor dureza. Se indica también que a dicho recubrimiento se le puede aplicar por encima una capa de recubrimiento adicional, "overcoating", por medio de un proceso monocapa de auto-ensamblado, o SAM. Tal capa adicional puede incluir moléculas orgánicas o polímeros, recubrimientos a base de Silano, así como el propio material propuesto de Fosfato de Aluminio. Se indica también que el recubrimiento propuesto puede tener aditivos orgánicos o inorgánicos, tales como iones metálicos como el silicio, el hierro, el zinc y el manganeso, o una mezcla de los mismos, así como óxidos nano-cristalinos de zinc, de titanio o una mezcla de los mismos.

25 La solicitud WO2006/042116 se refiere a unas composiciones de fosfato de aluminio para recubrir un sustrato metálico o plástico.

30 La solicitud WO2009/032988 da a conocer una composición que tiene una pequeña cantidad de partículas hidrofóbicas dispersadas en agua. Dicha composición puede ser aplicada en vidrio, superficies pintadas, acero, aleaciones, superficies cerámicas y plásticas, para producir una superficie autolimpiante que es difícil de mojar.

35 La solicitud WO2008/085550 propone una composición de recubrimiento eléctricamente conductora que incluye nanotubos de carbono dispersados en un solvente que puede ser aplicado a una superficie para formar una película fina que es calentable resistivamente. Esta composición de recubrimiento es particularmente útil en aviones u otras superficies de sustrato para evitar la formación de hielo o para fundir hielo.

40 La solicitud WO2007/102960 da a conocer una composición de recubrimiento autolimpiante hidrofóbica que puede ser aplicada a una superficie de plástico, metal, vidrio, fibra de vidrio cerámica para formar en la misma un recubrimiento repelente de agua y suciedad.

45 La solicitud EP1832629 da a conocer un recubrimiento anticorrosivo con propiedades autocurables que comprende pigmentos inhibidores de la corrosión que comprenden nanodepositos de inhibidores de corrosión. Este recubrimiento se aplica por deposición capa a capa y proporciona una liberación inteligente del inhibidor de corrosión en función de un estímulo externo, tal como un cambio de pH, humedad, luz, campos electromagnéticos.

50 La solicitud WO2006/008739 se refiere a recubrir superficies metálicas, como implantes metálicos, con biomoléculas que proporcionan un sustrato para el crecimiento de una capa protectora celular.

55 La solicitud EP2085442 propone el uso de composiciones de organosilano que contienen flúor para tratar sustratos para mejorar su repelencia al agua y al aceite. Estas composiciones de organosilano tienen un contenido bajo en flúor y una cantidad muy baja de ingredientes activos.

60 La solicitud WO2006/010663 se refiere al tratamiento de la superficie de piedras naturales por medio de un método sol-gel para sellar los poros de la superficie del sustrato de manera que el recubrimiento permita el escape de vapor de agua desde los poros, mientras evita que solventes que contienen agua entren en los poros. La matriz de escala descrita es capaz de entrar en los poros pero no forma una película en la parte restante de la superficie. Por tanto, el material de matriz propuesto no es un recubrimiento porque no forma una capa en el sustrato.

65 Dadas las insuficiencias en el estado de la técnica anterior citado en relación con la protección de un sustrato pétreo, se ha desarrollado un nuevo recubrimiento en el cual se produce un enlace químico covalente, electrostático, por fuerzas de van de Waals, etc., de alta resistencia entre un sustrato pétreo comprendiendo un agregado de materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas, y el recubrimiento transparente, alcanzando resistencias similares a las planchas de cuarzo con aspecto visual de piedra.

65 Descripción de la invención

La invención aporta un método para recubrir un sustrato pétreo, mediante la formación sobre el mismo de una capa de recubrimiento, para aumentar la dureza, -resistencia al desgaste y al rayado de dicho sustrato. El recubrimiento propuesto también hace la superficie más resistente al ataque químico y al manchado.

- 5 El citado dicho sustrato pétreo está basado para un ejemplo de realización preferido en una mezcla de agregados pétreos con materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas, aglomerados mediante un ligante,

El método de la presente invención se caracteriza según la reivindicación 1.

- 10 En esencia el método de esta invención consiste en la formulación de recubrimientos nanoestructurados mediante un proceso de auto-ensamblado a partir de precursores orgánicos e inorgánicos con la habilidad de formar una red tridimensional, que se une firmemente al sustrato por enlaces químicos encapsulando diferentes nanopartículas y/o micropartículas y obteniendo recubrimientos con alta resistencia a la abrasión y al rayado.

- 15 En cuanto al material orgánico, éste está seleccionado, según un ejemplo de realización, entre organosilanos, organofosfatos, compuestos policarboxílicos, compuestos basados en heterocidos de triazina y dichas nanopartículas son nanopartículas de óxidos, carburos, boruros, nitruros metálicos o de semimetales, seleccionadas del grupo que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ o una combinación de los mismos
20 funcionalizadas con los componentes de dichas nanopartículas y/o micropartículas.

La matriz de recubrimiento comprende además un ligante orgánico o inorgánico y un solvente orgánico o inorgánico.

- 25 En particular dicho ligante es un polímero termoestable en base acuosa y dicho solvente es un medio acuoso u alcohólico y dicho polímero termoestable está basado en heterocidos de triazina, tal como melamina metoxilada.

En cuanto a la metodología para aplicar la matriz de recubrimiento ésta se efectúa mediante una codeposición de material orgánico y nano partículas y/o micropartículas.

- 30 Con el fin de acelerar un proceso de deshidratación de grupos funcionales libres y mejorar el entrecruzamiento de los mismos durante el secado de la citada matriz, el método comprende además una aplicación controlada de calor al sustrato recubierto.

- 35 Un segundo aspecto de la invención concierne a un elemento en forma de placa caracterizado según la reivindicación 6.

Según un ejemplo de realización, el aglomerado del sustrato de la placa de material pétreo propuesta por el segundo aspecto de la invención comprende polvo de materiales calcáreos y/o dolomíticos y una resina ligante.

- 40 Para otro ejemplo de realización, la mencionada capa de recubrimiento comprende micro y/o nanopartículas inorgánicas de alta dureza atrapadas en la citada matriz, de al menos un material del grupo de materiales que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$, o una combinación de los mismos.

- 45 La invención también concierne, según un tercer aspecto, a una composición de recubrimiento de un elemento en forma de placa de un sustrato de tipo pétreo, caracterizado según la reivindicación 9.

- 50 Dicho sustrato de tipo pétreo es como el que se acaba de describir anteriormente. La composición de la invención comprende un primer material organosilano y nanopartículas y/o micropartículas inorgánicas, que presentan moléculas con al menos uno de los siguientes grupos: Si-OH, SiOR (R = compuesto orgánico) o Si-Cl, aldehídos o cetonas CO o COOH, fosfatos, fosfonatos, sulfonatos, sulfatos en donde dichas nanopartículas y material organosilano están unidas en una matriz mediante la realización de un proceso de auto ensamblado y/u otros procesos de enlace químico o interacción química o electrostática.

- 55 La composición propuesta por el tercer aspecto comprende también, para un ejemplo de realización, un ligante orgánico en base acuosa, un solvente acuoso, alcohólico, hidroalcohólico y un acelerador de reacción.

- 60 En cuanto al mencionado primer material organosilano, éste es, para un ejemplo de realización preferido, un silano organofuncionalizado seleccionado del grupo de materiales que incluye: TEOS (tetraetilortosilicato), gamma-methacriloxipropiltrimetoxisilano, BTSE (1,2 bis trietoxisilano), hexadeciltrimetoxisilano, (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano), diclorodifenilsilano, diclorodimetilsilano; organofosfonatos, compuestos policarboxílicos, compuestos basados en heterocidos de triazinas o un material orgánico que presenta grupos triazina seleccionados de la 1,3,5, triazina o presenta grupos amino libre seleccionando de este grupo la diamino-PEG. Por otro lado las citadas nanopartículas y micropartículas están seleccionadas del grupo de materiales que

incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, n-Na₂SiO₃, o una combinación de los mismos.

5 La composición propuesta por el tercer aspecto de la invención contempla que, según un ejemplo de realización preferido, las nano y micropartículas que la componen, conjuntamente o alternativamente, están funcionalizadas con fosfonatos, amino, aldehído, sulfonatos, sulfatos, grupos carboxilo u organosilanos.

En cuanto al ligante orgánico se utiliza un polímero termoestable con grupos funcionales reactivos.

10 Las anteriores y otras ventajas y características se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, que deben tomarse a título ilustrativo y no limitativo

Breve descripción de los dibujos

15 En dichos dibujos:

la Fig. 1 ilustra esquemáticamente el proceso de auto-ensamblaje sobre el sustrato, esta capa esta formada a partir de una solución hidroalcohólica de organosilanos. El entrecruzamiento debido a la deshidratación de unidades SiOH...HOSi y que dan lugar a enlaces Si-O-Si, se produce tras un tratamiento térmico a bajas temperaturas;
20 la Fig. 2 muestra una nanopartícula cuya estructura está formada por 2 unidades un núcleo de una composición y una parte exterior de composición diferente; nanopartícula tipo cebolla;

la Fig. 3 muestra una capa delgada autoensamblada sobre la superficie del sustrato en la que se muestran unidades octanucleares Si₄O₄;

la Fig. 4 muestra otro ejemplo de funcionalización de superficies y autoensamblaje basado en el empleo de grupos funcionales amino y aldehído.

30 la Fig. 5 ilustra un ejemplo en donde se emplean moléculas con grupos funcionales aldehído y triazinas para el proceso de autoensamblaje. La incorporación de triazinas permite la creación de redes tridimensionales.

la Fig. 6 ilustra esquemáticamente un proceso de autoensamblado sobre un sustrato de acuerdo con los principios de esta invención: oxidación débil de la superficie, auto-ensamblaje y deposición del nanocomposite. Este proceso puede ocurrir en 3 pasos, en dos pasos e incluso en un solo paso.

35 la Fig. 7 ilustra la incorporación en la matriz de silanoles debido a un autoensamblaje espontáneo. En este proceso se produce la deshidratación y formación del enlace

40 la Fig. 8 ilustra en su parte superior una estructura de recubrimiento según la invención con únicamente micropartículas en tanto que en la parte inferior se representa una estructura en donde se combinan micropartículas y nanopartículas.

Descripción detallada de unos ejemplos de realización

45 La invención aporta un recubrimiento de alta dureza basado en nanocargas y/o microcargas junto a una matriz de enlace de silano, TEOS, etc.

50 La invención propone la formulación de un recubrimiento duro basado en la dispersión de dichas nanocargas y/o microcargas en un solvente acuoso, alcohólico o hidroalcohólico que permite incrementar la dureza superficial de un sustrato pétreo en más de 2 o 3 puntos en la escala de Mohs.

Dicho desarrollo consiste en una matriz de moléculas multifuncionales donde uno de los grupos funcionales es capaz de auto-ensamblarse o de unirse covalentemente siendo entonces moléculas con al menos uno de los siguientes grupos: Si-O (R = compuesto orgánico) o Si-Cl, aldehído o cetona, CO o COOH, fosfatos, sulfatos, o la combinación de uno de estos grupos como el tiolfosfonato que producirá una red tridimensional debido a un autoensamblaje espontáneo. Algunas de las moléculas utilizadas son: tioles, alcoxisilanos, ácidos carboxílicos, alcoximetallatos y ácidos fosfónicos,

60 El segundo grupo funcional se trata de un grupo capaz de iniciar la polimerización de monómeros de foma controlada

Algunas de las moléculas funcionales empleadas son: Tetraetilortosilicato, bis-1,2 (trietoxisilil)etano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropilsilano, diclorodimetilsilano, bis-didorometilfenilsilano, hexadeciltrimetoxisilano,...

Para favorecer la adhesión con el sustrato de las cargas, el medio acuoso/hidroalcohólico puede acidificarse mediante la adición de ácido tipo acético, clorhídrico, tartárico, etilendiaminotetracético, etc., que favorecen el autoensamblado mediante creación de grupos silanol, carboxilo o fosfonato.

5 Las micro y nanopartículas finalmente seleccionadas, son estables en medio acuoso y/o disolución coloidal y son añadidas durante la oligomerización de la molécula desarrollada permitiendo así un buen control del porcentaje de nanocargas aditivadas.

10 La elección de las cargas utilizadas se ha hecho en base a su composición, estructura, tamaño y coste. Algunas de las cargas consideradas son:

Alúmina (Al₂O₃)

15 Carburo de boro (B₄C)

Nitruro de boro (BN)

Silicatos

20 Microesferas de vidrio

Carburo de silicio (SiC)

Sílice (SiO₂)

25 Cuarzo

Óxido de cobre (CuO)

30 Micro y nanofibras

Para promover el entrecruzamiento molecular entre la superficie del sustrato pétreo y el recubrimiento multifuncional nanoestructurado, se utiliza una tecnología de autoensamblado (SAM) que permite crear enlaces fuertes independientemente de la polaridad de las superficies a unir, manteniendo además el aspecto de la pieza original.

35 La tecnología de auto-ensamblado se basa en el hecho de que la superficie de algunos materiales puede ser modificada a través de una activación superficial, pudiendo consistir en una oxidación moderada de la misma, y/o de un proceso de funcionalización química empleando moléculas capaces de auto-ensamblarse.

40 Esta nueva técnica proporciona un enlace efectivo entre la superficie del material y el recubrimiento de micro y nanopartículas, gracias a la posibilidad de formar un entrecruzamiento molecular en la superficie mientras se mantiene el aspecto de la pieza original.

45 Este proceso de anclaje molecular, implica tres pasos: activación, auto-ensamblaje y co-deposición de micro y nanopartículas. Estos tres pasos pueden realizarse en una sola etapa: activación, auto-ensamblaje y co-deposición de micro y nanopartículas como se detalla en la Fig. 6, cuando las moléculas responsables de la activación y de crear redes tridimensionales sobre la superficie del sustrato y las micro y nanocargas se encuentran en la misma composición.

50 La primera etapa implica una activación en condiciones moderadas de la superficie del sustrato a tratar con objeto de funcionalizarla, creando grupos funcionales óptimos para el auto-ensamblado de moléculas orgánicas en la superficie del mismo. para incrementar la potencialidad de dicha superficie para dar lugar a reacciones de auto-ensamblaje.

55 Los grupos carboxilo e hidroxilo formados durante el proceso de activación (primera etapa) proporcionan los sitios activos para que las moléculas se auto-ensamblen con los grupos funcionales adecuados (segunda etapa). En dicha segunda etapa se aplica la técnica de auto-ensamblado basada en la formación de enlaces covalentes y otras interacciones más débiles como las electrostáticas o de van der Waals entre los grupos funcionales de la superficie del sustrato activado y moléculas orgánicas bi o multifuncionales. Con ello se deben producir de forma espontánea moléculas estables unidas químicamente a la superficie de la pieza.

60 En la tercera etapa se produce la codeposición de micro y nanopartículas inorgánicas de alta dureza (SiC, BN, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, cuarzo, alúmina, B₄C, etc...) sobre la superficie del sustrato para obtener un recubrimiento de alta calidad. Las micro y/o nanopartículas quedan atrapadas en la red que dichas moléculas son capaces de formar, maximizando la matriz-partícula interacción. Las moléculas auto-ensambladas se unen a la superficie mediante un

proceso de adsorción química (la unión del adsorbato a la superficie sólida por fuerzas donde sus niveles de energía se aproximan a aquellas de las uniones químicas) proporcionando una unión efectiva entre el sustrato y las moléculas.

5 Estas tres fases pueden quedar reducidas a una sola, para ello es necesario emplear en la misma formulación las micro y nanopartículas duras de la tercera fase y que se codepositarán en el recubrimiento junto con las moléculas capaces de funcionalizar la superficie del sustrato y de crear redes tridimensionales mediante autoensamblaje.

10 Se obtiene un recubrimiento duro, transparente con una unión mediante enlaces o interacciones químicas o electrostáticas, que presenta elevada resistencia a la abrasión manteniendo otras propiedades mecánicas.

Utilizando esta tecnología, a partir de precursores orgánicos e inorgánicos con la habilidad de formar una red tridimensional, se encapsulan diferentes micro y/o nanopartículas,

15 La incorporación en la matriz de moléculas multifuncionales con al menos uno de los siguientes grupos: Si-O o Si-Cl, CO o COOH, amina, carbonilo, grupos aldehído libre, carboxilo, fosfatos, sulfatos, o la combinación de uno de estos grupos como el tiosulfonato produce una red tridimensional debido a un autoensamblaje espontáneo como muestra la Fig. 7 (para el caso de los grupos silanol).

20 Con referencia a las Figuras de los dibujos, ha de destacarse que cuando la superficie del mármol, constituido principalmente por estructuras cristalinas de carbonatos metálicos, siendo el mayoritario el carbonato de calcio, es tratada con compuestos como los organosilanos, fosfonatos, tioles, compuestos con grupos amino, aldehídos o carboxilo, se produce una deposición de capas delgadas sobre las unidades de XCO_3 dando lugar a enlaces tipo $-O-X-O-Si$, para el caso de los organosilanos.

25 Para este tipo de materiales, los compuestos de silicio, forman enlaces tipo Si-O-Si-O constituyendo entonces estructuras tridimensionales con excelente adherencia al sustrato de mármol.

30 Si una solución en base hidroalcohólica de organosilanos la tratamos térmicamente a bajas temperaturas, damos lugar a una deshidratación de las unidades silanol que pasan de ser grupos tipo Si-OH a Si-O-Si (con o sin cadena orgánica) permitiendo un entrecruzamiento entre capas (Fig. 1).

35 Según la molécula de silano empleada (BTSE; TEOS, GLYMO, etc...), la estructura de la nanopartícula puede estar formada por unidades octanucleares (SiO_4) (fig.3), tipo cebolla (fig. 2), etc... Estas nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) creadas "in situ" se depositan sobre la superficie del sustrato y, mediante un proceso de autoensamblaje, quedan unidas químicamente a la superficie.

40 Otro ejemplo de funcionalización de superficies y auto-ensamblaje es la reacción entre aldehídos bi o multifuncionales y superficies modificadas químicamente con grupos amina. En este caso se producirán reacciones de auto-ensamblaje entre los grupos funcionales amina y los grupos aldehído (Figura 4). Cuando se emplean moléculas con grupos funcionales aldehído para dar reacciones de auto-ensamblaje, se pueden utilizar diferentes tipos de agentes que permiten crear redes tridimensionales mediante reacción con los grupos aldehído o hidroxilo libres. Estas moléculas deben tener al menos 3 grupos amino libre como por ejemplo la melamina, tri o tetraaminas, etc. (Fig 5).

45 Micro y/o nanopartículas con una elevada dureza se incorporarán a la formulación para incrementar más todavía la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento. Algunos recubrimientos nano-estructurados son aproximadamente tres veces más resistentes que los recubrimientos comúnmente usados y tienen un 40 % más de duración. Con este método las nanopartículas pueden ser aplicadas directamente a la superficie del recubrimiento y se puede reducir el coste final significativamente. Además, la posibilidad de conseguir un espesor hecho a medida desde una nanocapa hasta micras contribuye a una reducción de coste.

50 El producto desarrollado consiste en un nuevo recubrimiento de espesores entre los 100 nanómetros y 500 micras formado por la codeposición mediante autoensamblaje de micro y nanopartículas de elevada dureza, empleando para ello una matriz orgánica u organometálica con capacidad de dar reacciones de autoensamblaje tanto sobre la superficie del sustrato como entre los componentes de la formulación, permitiendo la formación de redes tridimensionales.

60 Hasta alcanzar la formulación óptima del recubrimiento, se probaron diferentes tipos de moléculas funcionales, disolventes, así como cargas variadas tanto en composición química, estructural y tamaño de partícula.

Los parámetros de aplicación (espesor de la capa, temperaturas de secado,...), formas de tratamiento (inmersión, pulverización por pistola,...), etc... también influyen en el resultado cualitativo y comportamiento final del recubrimiento.

Todos estos factores afectan a la hidrofobicidad del recubrimiento, la tensión superficial generada, la reticulación correcta de las moléculas, el aspecto más o menos transparente, la generación de burbujas, la pérdida de adhesión produciendo por ejemplo a posteriori una superficie pegajosa, cuarteamiento, etc....

5 Por tanto, la combinación acertada de los agentes de unión correctos, la activación del medio solvente adecuado, las cargas óptimas, así como el método de aplicación y unos parámetros concretos de aplicación, llevan finalmente a la obtención de un recubrimiento efectivo y estable químicamente.

Se detallan seguidamente a título ilustrativo y no limitativo varios Ejemplos de implementación de la invención.

10 EJEMPLO 1:

15 A una disolución hidroalcohólica etanol/agua agitada magnéticamente (80 ml etanol; 20 ml H₂O) se añade 1 ml de ácido dorrhídrico. Se añaden 55 ml de TEOS (tetraetilortosilicato) y 23 ml de GLYMO (3-glicidoxipropiltrimetilsilano). La disolución se deja agitar durante 10 minutos y se añaden 5,4 g de alfa-carburo de silicio de tamaño de partícula de 80 nm. Se deja agitar la mezcla 5 minutos y se aplica sobre la superficie de las planchas de mármol artificial.

Se deja secar en estufa a 120°C durante 25 minutos.

20 EJEMPLO 2:

25 A una disolución hidroalcohólica etanol/agua agitada magnéticamente (80 ml etanol; 20 ml H₂O) se añade 1 ml de ácido dorrhídrico. Se añaden 40 ml de TEOS (tetraetilortosilicato) y 40 ml de GLYMO (3-glicidoxipropiltrimetilsilano). La disolución se deja agitar durante 10 minutos y se añaden 5,4 g de alfa-carburo de silicio de tamaño de partícula de 1 micra. Se deja agitar la mezcla 5 minutos y se aplica sobre la superficie de las planchas de mármol artificial.

Se deja secar en estufa a 85°C durante 45 minutos

30 EJEMPLO 3:

Se introduce la plancha de mármol artificial (sustrato) en una disolución acuosa de HCl al 3,5% en volumen durante 40 segundos a 25 °C. El sustrato se lava con agua 3 veces y el sustrato se deja secar.

35 A una disolución hidroalcohólica etanol/agua agitada magnéticamente (80 ml etanol; 20 ml H₂O) se añade 1 ml de ácido dorrhídrico. Se añaden 25 ml de TEOS (tetraetilortosilicato) y 55 ml de GLYMO (3-glicidoxipropiltrimetilsilano). La disolución se deja agitar durante 10 minutos y se añaden 4,4 g de alfa-carburo de silicio de tamaño de partícula de 1 micra y 1 g de alfa-carburo de silicio de tamaño de partícula de 80 nm. Se deja agitar la mezcla 5 minutos y se aplica sobre el sustrato.

40 Se deja secar en estufa a 85°C durante 45 minutos

EJEMPLO 4:

45 Se introduce la plancha de mármol artificial (sustrato) en una disolución acuosa de HCl al 3,5% en volumen durante 40 segundos a 25 °C. El sustrato se lava con agua 3 veces y el sustrato se deja secar.

50 A una disolución hidroalcohólica etanol/agua agitada magnéticamente (80 ml etanol; 20 ml H₂O) se añade 1 ml de ácido dorrhídrico. Se añaden 55 ml de TEOS (tetraetilortosilicato) y 25 ml de GLYMO (3-glicidoxipropiltrimetilsilano). La disolución se deja agitar durante 10 minutos y se añaden 25 g de sílice de tamaño de partícula de 6 micras. Se deja agitar la mezcla 5 minutos y se aplica sobre el sustrato.

Se deja secar en estufa a 85°C durante 45 minutos

55 Combinando el nuevo recubrimiento duro basado en micro y/o nanocargas y una matriz de enlace de silano (o fosfonatos+++++ formulado y esta técnica de unión con el sustrato:

- Se ha conseguido un recubrimiento estable sobre el sustrato.
- Se ha conseguido aumentar la dureza del sustrato.
- 60 - Se ha conseguido mejorar la resistencia al rayado del sustrato.
- La adherencia del recubrimiento al sustrato se ha mejorado al haberse creado un enlace químico entre el recubrimiento y la resina de poliéster.

65

- Se ha mejorado la resistencia química y a detergentes de las probetas.
- Se ha conseguido trabajar a baja temperatura

5 - Se trabaja en un medio de baja toxicidad ya que el solvente utilizado es un medio acuoso o hidroalcohólico evitando así emisiones de volátiles nocivos y sin peligro de irritación u otros riesgos para la salud de quien manipula la disolución.

EJEMPLO 5: Ensayo de ataque químico.

10 Se procede al pulido de algunas piezas de mármol y se efectúa ulteriormente sobre las mismas un ensayo de ataque químico y manchado comparando con piezas no pulidas. El resultado es que las piezas pulidas se han quedado sin nada de recubrimiento y son fácilmente atacadas por el ácido clorhídrico.

15 Las zonas donde sí se aprecia que hay recubrimiento, permanecen sin alteración. En este caso la dureza alcanzada llega a 6 en la escala de Mohs frente a los 3 de la pieza sin tratar*. Se aprecia cierta hendidura pero no se ve raya ni se produce pérdida de material.

20 Al verter ácido clorhídrico y lejía, no se produce burbujeo y hasta que no transcurren varias horas, no se produce reacción. En cambio una pieza sin tratar enseguida es atacada y el mármol se consume de forma inmediata.

El procedimiento de la invención permite alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- Mejora del comportamiento a la abrasión sin alterar el aspecto original del sustrato.
- No afecta otras propiedades del producto final (flexión, resistencia al impacto, procesabilidad, características físicas, propiedades mecánicas, etc.)
- Con este nuevo tratamiento, se forma un recubrimiento estable y que presenta larga duración en el tiempo, debido principalmente a la gran adherencia sobre el sustrato que se genera mediante la formación de interacciones robustas de tipo electrostático, covalente, etc., entre el recubrimiento y el sustrato.
- Funciona en una amplia gama de sustratos pétreos basados en una mezcla de agregados pétreos aglomerados mediante un ligante orgánico. Pudiendo ser el ligante empleado como agente de unión del material pétreo tanto termoestable como termoplástico. La naturaleza del mineral varía según el origen petrográfico de la piedra natural elegida (mármol, caliza, cuarzo, granito, etc....)
- Evita problemas de aglomeración cuando se trabaja en masa.
- Reduce la generación de residuos después del proceso de producción: disminución del rechazo de piezas rayadas.
- Los costes adicionales del producto final son mínimos.
- No existen riesgos medio ambientales ni para la salud ya que son tratamientos basados en solventes exentos de volátiles
- Al trabajar a baja temperatura es posible obtener piezas sin aparente degradación, al contrario de lo que puede ocurrir con sistemas de deposición más agresivos como los de plasma o corona.

50

REIVINDICACIONES

- 1.- Método para recubrir un sustrato de tipo pétreo, estando dicho sustrato basado en una mezcla de agregados pétreos con materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas aglomerados por medio de un primer ligante, comprendiendo dicho método la formación de una capa encima de dicho sustrato para aumentar su dureza, la resistencia química, resistencia al desgaste y al rayado, dicho método estando caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 aplicación sobre dicho sustrato de una matriz de recubrimiento que integra al menos un material orgánico que se selecciona entre organosilanos, organofosfatos, compuestos policarboxílicos, compuestos basados en heterocíclicos de triazina y unas cargas que incluyen nanopartículas y/o micropartículas inorgánicas;
- 10 unión de dicha matriz químicamente al sustrato mediante la realización de un proceso de auto ensamblado y/o mediante un proceso de unión por enlace covalente, electrostático, Van der Waals o puentes de hidrógeno; y
- 15 secado de dicha matriz
- en el que dicho material orgánico, que es al menos uno, y/o dichas nanopartículas y/o micropartículas presentan moléculas con al menos uno de los siguientes grupos: Si-OH, SiOR (R = compuesto orgánico) o Si-Cl, aldehído o cetona o COOH, NH₂, fosfatos, fosfonatos, sulfonatos, sulfatos, o la combinación de los mismos, y en el que dichas nanopartículas y micropartículas se selecciona del grupo que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, n-Na₂SiO₃ o una combinación de los mismos para formar una red tridimensional, que se une al sustrato por enlaces químicos encapsulando diferentes nanopartículas y/o micropartículas.
- 20
- 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha matriz de recubrimiento comprende un polímero termoestable en base acuosa como ligante y un solvente acuoso, alcohólico, hidroalcohólico y un acelerador de reacción.
- 25
- 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho polímero termoestable es un heterociclo de triazina.
- 30
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha aplicación sobre el sustrato de dicha matriz de recubrimiento se efectúa mediante una codeposición de material orgánico y nanopartículas y/o micropartículas.
- 35
- 5.- Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho secado de la matriz comprende una aplicación de calor al sustrato recubierto para acelerar un proceso de deshidratación de los grupos funcionales libres y mejorar el entrecruzamiento de los mismos.
- 40
- 6.- Placa de material pétreo, comprendiendo un sustrato natural calcáreo o un aglomerado pétreo que integra materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas con una capa de recubrimiento formada de acuerdo con el método según una de las reivindicaciones de 1 a 5.
- 45
- 7.- Placa según la reivindicación 6, caracterizada porque dicha capa de recubrimiento tiene un espesor dentro del rango de 100 nanómetros a 500 micras.
- 50
- 8.- Placa según la reivindicación 6 o 7, caracterizada porque dicha capa de recubrimiento comprende micro y/o nanopartículas inorgánicas de alta dureza de al menos un material seleccionado del grupo que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, n-Na₂SiO₃, o una combinación de los mismos.
- 55
- 9.- Composición de recubrimiento de un elemento en forma de placa hecha de un sustrato de material pétreo, estando dicho sustrato basado en una mezcla de agregados pétreos con materiales calcáreos y/o calizas dolomíticas aglomerados mediante un primer ligante, caracterizada porque dicha composición comprende al menos un material orgánico seleccionado de organosilanos, organofosfatos, compuestos policarboxílicos, compuestos basados en heterociclos de triazina y unas cargas que incluyen nanopartículas y/o micropartículas inorgánicas;
- en la que dicho material orgánico y dichas nanopartículas y micropartículas inorgánicas están funcionalizadas con moléculas que tienen al menos uno de los siguientes grupos: Si-OH, SiOR (R = compuesto orgánico) o Si-Cl, aldehídos o cetonas o COOH, NH₂ fosfatos, fosfonatos, sulfonatos, sulfatos y en la que dichas nanopartículas y micropartículas se seleccionan del grupo que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, n-Na₂SiO₃, o una combinación de los mismos; siendo unidos en una matriz por medio de un proceso de autoensamblado y/u otros procesos de enlace químico o interacción química o electrostática.
- 60

10.- La composición según la reivindicación 9, que comprende un material ligante orgánico basado en agua, un solvente acuoso, alcohólico, hidroalcohólico y un acelerador de reacción.

5 11.- Composición según la reivindicación 9 o 10, caracterizada porque dicho material orgasilano es un silano organofuncionalizado seleccionado del grupo de materiales que incluye: TEOS (tetraetilortosilicato), gamma-methacriloxipropiltrimetoxisilano, BTSE (1,2 bis trietoxisilano), hexadeciltrimetoxisilano, (3-glycidoxipropiltrimetoxisilano), diclorodifenilsilano, diclorodimetilsilano; organofosfonatos, compuestos policarboxílicos, compuestos basados en heterociclos de triazinas o un material orgánico que presenta grupos triazina seleccionados de la 1,3,5, triazina o presenta grupos amino libre seleccionando de este grupo la diamino-
10 PEG, y donde dichas nanopartículas y micropartículas están seleccionadas del grupo de materiales que incluye: alúmina, carburo de boro, nitruro de boro, silicatos, microesferas de vidrio, carburo de silicio, sílice, cuarzo, óxido de cobre, micro y nanofibras, partículas core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$, o una combinación de los mismos.

12.- Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque dichas nano y micropartículas están
15 funcionalizadas con fosfonatos, amino, aldehído, sulfonatos, sulfatos, grupos carboxilo u organosilanos.

13.- Composición según la reivindicación 9 a 12, caracterizada porque el ligante orgánico es un polímero termoestable con grupos funcionales reactivos.

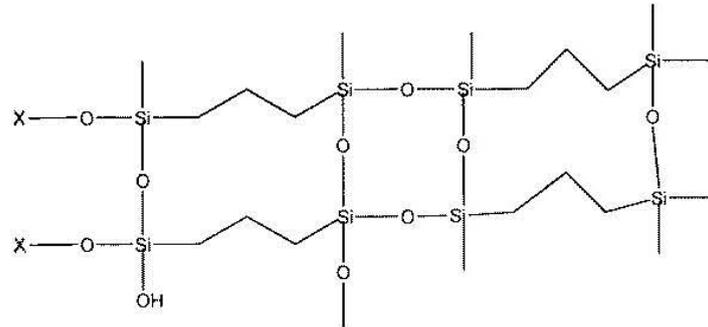


FIG 1

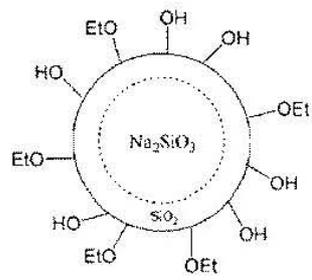


FIG 2

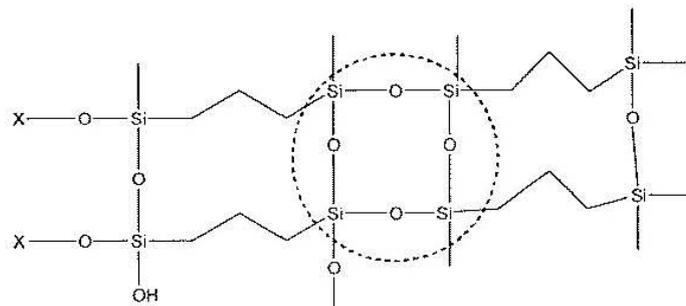


FIG 3

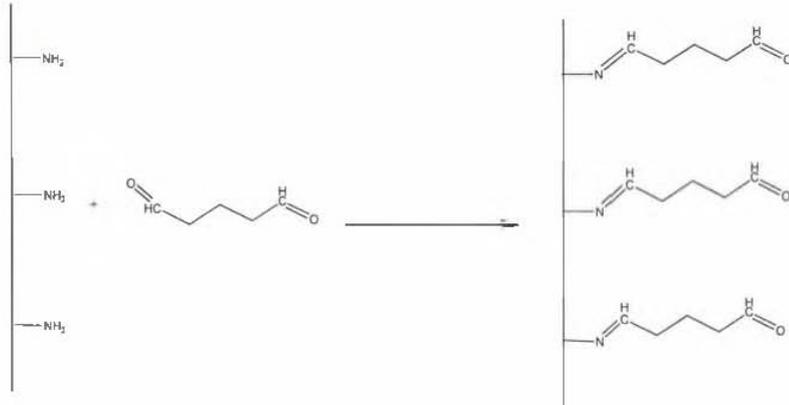


FIG 4

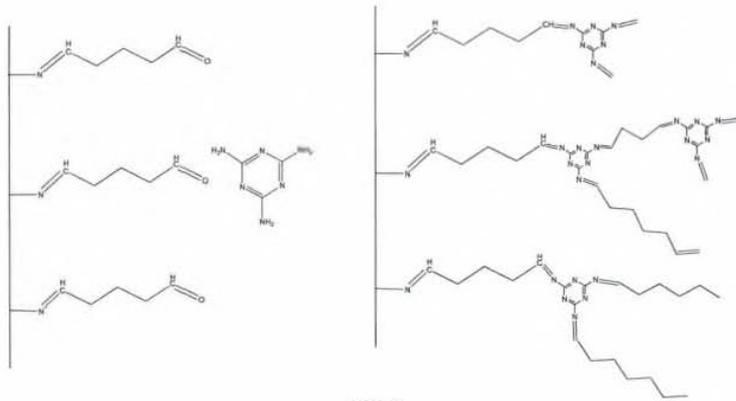


FIG 5

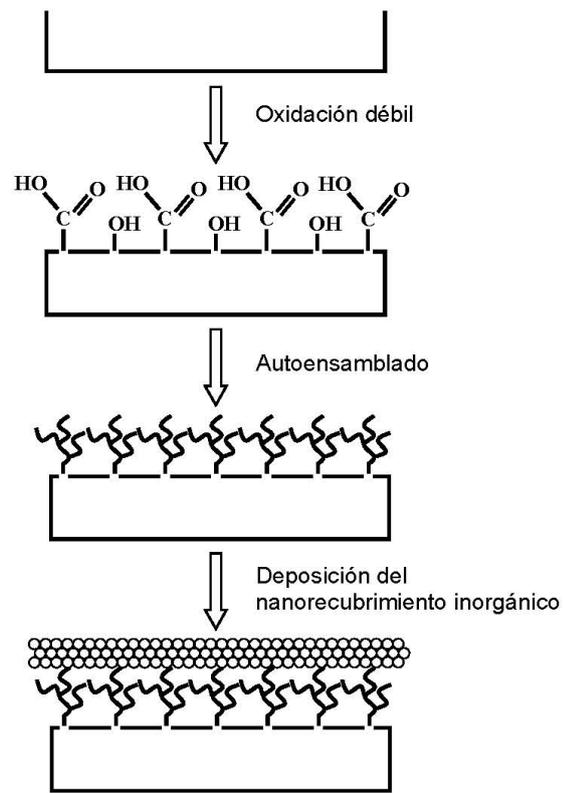


FIG 6

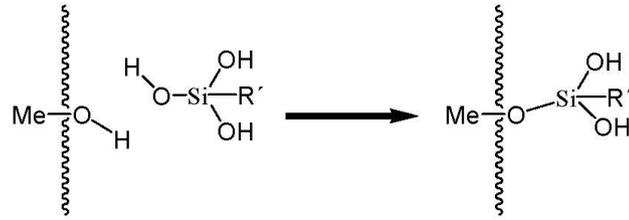
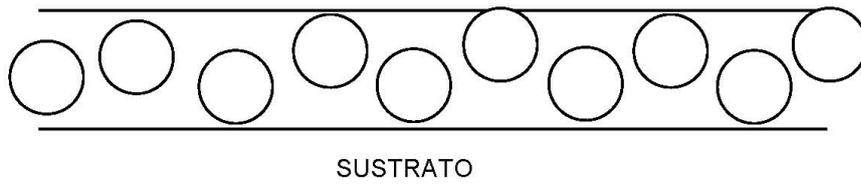


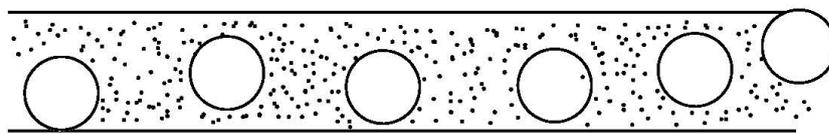
FIG 7

Microcomposite



SUSTRATO

Micro & nanocomposite



SUSTRATO

FIG 8