



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 335 638**

② Número de solicitud: 200802316

⑤ Int. Cl.:  
**C04B 41/50** (2006.01)  
**C04B 41/51** (2006.01)  
**C23C 16/40** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **01.08.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**30.03.2010**

⑦ Solicitante/s: **COSENTINO, S.A.**  
**Ctra. Baza a Huércal-Overa, Km. 59**  
**04850 Cantoria, Almería, ES**

⑦ Inventor/es: **Ramón Moreno, José Luis;**  
**Rodríguez García, Salvador Cristóbal;**  
**Pozas Bravo, Raúl;**  
**Gracia Torres, Francisco;**  
**Medina Jiménez, Adrián;**  
**Yubero Valencia, Francisco;**  
**Rodríguez González-Elipe, Agustín;**  
**Gil Rostra, Jorge;**  
**Romero Gómez, Pablo y**  
**Arco González, Patricia del**

⑦ Agente: **Arizti Acha, Mónica**

⑤ Título: **Artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo recubierto con láminas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> o ZnO mediante técnicas de deposición en vía seca con alta resistencia frente a la degradación solar.**

⑤ Resumen:

Artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo recubierto con láminas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> o ZnO mediante técnicas de deposición en vía seca con alta resistencia frente a la degradación solar.

La presente invención se refiere a un artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo, cubierto con una lámina delgada transparente de TiO<sub>2</sub>, y/o ZnO con baja o nula actividad fotocatalítica, depositada por técnicas de deposición en vía seca, tipo deposición física de vapor o PVD (Physical Vapor Deposition) o deposición química en fase vapor asistida por plasma o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este artículo presenta una alta resistencia frente a la degradación solar, lo que hace que el material obtenido sea adecuado para ambientes exteriores.

ES 2 335 638 A1

## DESCRIPCIÓN

Artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo recubierto con láminas delgadas transparentes de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  mediante técnicas de deposición en vía seca con alta resistencia frente a la degradación solar.

5

**Sector técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo, cubierto con una lámina delgada transparente de  $\text{TiO}_2$  y/o  $\text{ZnO}$  con baja o nula actividad fotocatalítica, depositada por técnicas de deposición en vía seca, tipo deposición física de vapor o PVD (Physical Vapor Deposition) o deposición química en fase vapor asistida por plasma o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este artículo presenta una alta resistencia frente a la degradación solar, lo que hace que el material obtenido sea adecuado para ambientes exteriores.

10

15

**Antecedentes de la invención**

Generalmente, los artículos que utilizan resinas de poliéster ortoftálico insaturado, no presentan buena resistencia a la radiación solar. Ello se pone de manifiesto por el amarilleamiento de la pieza expuesta directamente al sol debido a descomposiciones de radicales en dicha resina activadas por la radiación UV. Así, para el uso de estos materiales en ambientes exteriores expuestos a la radiación solar resulta indispensable mejorar esta propiedad.

20

Una solución para el problema sería la utilización de otra resina como ligante, con una resistencia a la radiación solar más elevada, como se describe en el documento de patente WO 2006/100321 A1, de los mismos autores de la presente solicitud, aunque en varias de las posibilidades que se describen se sacrificarían otras propiedades, tanto estéticas como mecánicas.

25

Otra solución al problema, que es el objeto de la presente invención, consiste en la deposición superficial de materiales absorbentes de la radiación UV, aumentando de este modo la resistencia a la degradación del material expuesto a la luz solar. Entre estos materiales, las láminas delgadas de óxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) u óxido de cinc (II) ( $\text{ZnO}$ ) presentan asimismo propiedades ópticas de transparencia a longitudes de onda comprendidas en el espectro visible, la cual es vital para mantener el aspecto decorativo original del sustrato.

30

En la solicitud de patente WO 97/10185 A1 se describen sustratos provistos de un revestimiento con propiedades fotocatalíticas a base de dióxido de titanio, incorporado a dicho revestimiento en forma de partículas, mayoritariamente cristalizadas bajo la forma cristalina anatasa, así como el procedimiento de preparación de dichos sustratos.

35

El sustrato obtenido se utiliza para la fabricación de acristalamientos auto-limpiantes, anti-empañamiento y/o anti-suciedad, especialmente acristalamientos para la construcción de tipo doble acristalamiento, acristalamiento para vehículos de tipo parabrisas o ventanillas para automóviles, trenes, aviones, escaparates, pantallas de televisión o acuarios.

40

En concreto, el procedimientos de obtención de este sustrato, consiste en depositar el revestimiento por pirólisis en fase líquida o por la técnica denominada sol-gel a partir de una suspensión, que comprende al menos un compuesto organometálico y una dispersión de partículas de dióxido de titanio. Las partículas de dióxido de titanio se incorporarán preferiblemente al revestimiento por medio de un aglutinante. En un primer modo de realización el aglutinante que incorpora las partículas al revestimiento puede ser mineral. Especialmente puede presentarse en forma de un óxido (o mezcla de óxidos) amorfo o parcialmente cristalizado por ejemplo como óxido de silicio, de titanio, de estaño, de circonio o de aluminio.

45

En un segundo modo de realización el aglutinante puede ser también al menos en parte orgánico especialmente en forma de una matriz polimérica. Puede tratarse de un polímero que presenta propiedades complementarias a las de las partículas de dióxido de titanio y especialmente propiedades hidrófobas y/o oleófobas.

50

El sustrato sobre el que se aplica el revestimiento puede ser de diversa naturaleza, desde cualquier tipo de material de construcción (metales hormigones) hasta sustratos de base vidrio cerámica o vitrocerámica.

55

En la solicitud de patente WO 99/44954 A1 se describe un procedimiento para obtener un sustrato que dispone de un revestimiento fotocatalítico. En dicho revestimiento se incorporan partículas de un óxido de un metal A con propiedades fotocatalíticas mediante la ayuda de un aglutinante mineral. El aglutinante incluye al menos un óxido de un metal B que presenta también propiedades fotocatalíticas. De forma opcional el aglutinante también puede incluir un óxido de un metal M desprovisto de propiedades fotocatalíticas y/o al menos un compuesto de silicio del tipo óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ .

60

Los óxidos de los metales A y B son elegidos entre uno de al menos los siguientes óxidos: óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de estaño y óxido de tungsteno. En un modo de realización preferente los óxidos de A y B son elegidos ambos en forma de óxido de titanio. En cuanto a los óxidos de tipo M desprovistos de propiedades fotocatalíticas son por ejemplo el óxido de aluminio o de circonio. El óxido de titanio está en su forma *anatasa* para que posea las propiedades fotocatalíticas deseadas.

65

## ES 2 335 638 A1

Para la deposición de estos materiales se utiliza un primer tipo de técnica denominada “en caliente” es decir que durante el contacto dispersión/sustrato, éste último está a una temperatura elevada para permitir la descomposición térmica de los precursores (es la técnica del tipo pirólisis en fase líquida).

5 Un segundo tipo de técnica utilizada se denomina “en frío” y durante el contacto dispersión/sustrato éste se encuentra a temperatura ambiente o por lo menos a una temperatura muy baja para provocar la descomposición de los precursores: estas son las técnicas sol-gel con un modo de deposición del tipo “inmersión” o por recubrimiento laminar.

10 En el documento de patente EP 1837319 A2 se describen losas o baldosas de aglomerado de piedra que han sido recubiertas con una lámina delgada que ha sido depositada por la técnica de PECVD a vacío, cuya composición química es  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_w$  donde los parámetros  $x$  y  $z$   $w$  son modificados según el proceso utilizado. Los sustratos sobre los que se depositan las láminas pueden ser aglomerados de carbonato cálcico y resina o también pueden ser aplicados en aglomerados de granito/cuarzo y resina de poliéster.

15 De forma particular, en este documento se describe el proceso para la obtención de los materiales de piedra, que comprende la polimerización sobre un aglomerado de piedra de un monómero adecuado, preferiblemente hexametil-dioxano, en fase de plasma por irradiación con una frecuencia entre 13 y 14 MHz, opcionalmente en presencia de otros gases, a una presión entre 50 Pa y 0.5 Pa, es decir, a vacío.

20 La solicitud de patente WO 2008/045226 A1 describe un proceso para recubrir o modificar un sustrato que comprende: a) proporcionar un sustrato que posea al menos una superficie; b) proporcionar una mezcla gaseosa adyacente al menos a una superficie de (a); c) generar un plasma en la mezcla gaseosa de (b); y d) dejar que el plasma de (c) forme un depósito sólido al menos en una superficie del sustrato; en el que la mezcla gaseosa comprende: al menos 25 35% en vol de nitrógeno gaseoso; al menos 50 ppm de un precursor gaseoso que puede comprender al menos un compuesto de silicio como un silano o siloxano, o un compuesto conteniendo un metal como el Zn, Sn, Al y Ti; y opcionalmente un gas oxidante del gas precursor. Este proceso de PECVD se puede llevar a cabo a 20°C y 101 kPa, es decir, a temperatura y a presión atmosférica.

30 En el estado de la técnica, tanto en los documentos mencionados de proceso de deposición por PECVD como en los de revestimiento de sustratos, también mencionados anteriormente, las partículas de  $\text{TiO}_2$  se han depositado a partir de una dispersión estable de las mismas sobre los sustratos, para dotarlos de propiedades fotocatalíticas. Para esta aplicación, el  $\text{TiO}_2$  es imprescindible que presente forma cristalina fotocatalíticamente activa. Cuando la fase de la forma cristalina es *anatasa*, es un semiconductor (band gap de 3.2 eV) con una alta reactividad que puede ser activada 35 por la radiación UV presente en la luz solar. Tras la excitación de la fase *anatasa* con un fotón que tenga una longitud de onda inferior a 385 nm, se genera un electrón-hueco en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , resultando la producción de radicales  $\text{OH}\cdot$  y de especies intermedias de la reducción de  $\text{O}_2$  a  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , que son muy reactivas en contacto con la materia orgánica. Esto provoca reacciones de descomposición a base de radicales libres en el polímero presente en la superficie del aglomerado pétreo, acelerando así su amarilleamiento.

40 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de la protección de sustratos, concretamente pétreos o de mármol, recubiertos por resinas de poliéster que se quieren utilizar en ambientes exteriores, especialmente en zonas o países soleados.

45 La solución proporcionada, objeto de la presente invención, requiere en primer lugar que tanto el  $\text{TiO}_2$  como el  $\text{ZnO}$  presenten una actividad fotocatalítica muy baja o nula manteniendo sus propiedades absorbentes de la radiación UV. Para ello, estos materiales deben depositarse como una fase *amorfa* o con baja cristalinidad, o bien se pueden dopar con una baja concentración de cationes de elementos de transición (Cr, V, W, Fe, Co) ó de posttransición (Al, Si). Por otro lado, el control del espesor y la microestructura de la capa resultante es fundamental para conseguir las propiedades 50 óptimas de absorción UV así como para evitar la dispersión de luz que puede generar colores blanquecinos, asegurando así la transparencia requerida para esta aplicación. Por último, se persigue una adhesión permanente del recubrimiento al aglomerado de piedra que proporcione unas propiedades de resistencia a la abrasión adecuadas para su aplicación en espacios exteriores.

55 Un aspecto muy importante a considerar en la elección del método de deposición de estos materiales, es la naturaleza termosensible de los aglomerados de piedra, razón por la cual todo el procedimiento de deposición debe llevarse a cabo mediante una técnica que requiera temperaturas próximas a la ambiental. A este respecto, la deposición de estos materiales por vía húmeda (sol-gel) sin una etapa de calentamiento posterior a temperaturas  $> 300^\circ\text{C}$  en las que el sustrato quedaría degradado, no proporcionan las propiedades de adhesión, compactación y resistencia a la abrasión 60 de la capa necesarias para esta aplicación.

### Descripción de la invención

65 La presente invención consiste en la obtención de aglomerados de piedra o mármol con una resistencia mejorada frente a la radiación solar a través de la deposición de láminas delgadas transparentes de espesor controlado de  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  con baja o nula actividad fotocatalítica sobre su superficie, mediante técnicas de deposición por vía seca (PECVD, PVD) a vacío o a presión atmosférica. Para minimizar la actividad fotocatalítica que pueden presentar estos materiales,

## ES 2 335 638 A1

éstos se depositarán como fases amorfas o de baja cristalinidad y/o se doparán con cationes de elementos de transición (Cr, V, W, Fe, Co) o postransición (Al, Si).

Además de la alta resistencia frente a la radiación solar, estos compuestos proporcionan otras propiedades al aglomerado pétreo o de mármol de elevado interés para algunas aplicaciones concretas en espacios exteriores, tales como propiedades antiestáticas en solería o propiedades superhidrofílicas de fácil limpieza en elementos decorativos instalados en lugares de difícil acceso.

La ventaja fundamental que presenta la deposición por vía seca es que permite depositar estos materiales a una temperatura próxima a la ambiental permitiendo la obtención de fases amorfas o de baja cristalinidad y eliminando, a su vez, el riesgo que tiene el aglomerado de piedra de degradarse térmicamente. Por otro lado, estas técnicas permiten dopar controladamente estos materiales con cationes de los elementos mencionados anteriormente. Asimismo, permiten obtener capas muy homogéneas de espesor controlado, asegurando a su vez unas magníficas propiedades de adhesión de las mismas al aglomerado base, así como de resistencia a la abrasión para su aplicación como elementos decorativos en espacios exteriores (fachadas, edificios...).

Para el caso que ocupa esta invención, el recubrimiento se realizaría sobre una tabla o losa de aglomerado pétreo o mármol fabricada según el proceso tradicional y con el acabado superficial deseado, para evitar que otros tratamientos mecánicos pudiesen dañar el recubrimiento.

### Exposición detallada de un modo de realización

#### 1. Activación química de la superficie con plasma (opcional)

El sustrato base se trata durante 5 minutos con plasma, previamente al proceso de deposición, con el objetivo de mejorar la adhesión posterior de la capa a depositar. Este tratamiento activa químicamente la superficie apareciendo grupos reactivos (iones, radicales, átomos) que dan lugar a la creación de una superficie hidrofílica muy reactiva que mejora la adhesión posterior de moléculas inorgánicas.

#### 2. Deposición de láminas delgadas de $TiO_2$ ó $ZnO$

De acuerdo con la invención, las capas de  $TiO_2$  ó  $ZnO$  se depositan en la superficie del aglomerado de piedra. El proceso de deposición de láminas delgadas de  $TiO_2$  ó  $ZnO$  por vía seca a vacío objeto de esta invención comprende:

##### a) Deposición Química en fase Vapor asistida por plasma (PECVD)

La deposición del  $TiO_2$  ó  $ZnO$  mediante PECVD tiene lugar tras una reacción química entre un plasma de un gas puro oxidante o una mezcla de un gas oxidante y un gas inerte y la fase vapor de cualquier precursor volátil de titanio ó zinc en condiciones de vacío ó a presión atmosférica. El plasma del gas oxidante, que es generado por aporte de una energía electromagnética con una alta frecuencia (microondas, radiofrecuencia u otro rango de frecuencia utilizado en reactores de plasma, tal como kHz-) ó por una corriente continua, actúa descomponiendo el precursor, resultando especies altamente reactivas que reaccionan entre sí, depositándose los productos sobre la superficie del aglomerado pétreo en forma de una lámina delgada homogénea de  $TiO_2$  ó  $ZnO$ , a una temperatura próxima a la ambiental.

La deposición de las láminas delgadas de  $TiO_2$  ó de  $ZnO$  dopadas con cationes de elementos de postransición (Si ó Al) ó de elementos de transición, (Cr, V, W, Fe, Co) sobre el aglomerado pétreo, se llevó a cabo mezclando el vapor del precursor volátil de titanio ó zinc con el de cualquier precursor volátil de los agentes dopantes, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El control de la composición del agente dopante se consigue variando la velocidad de flujo de su precursor correspondiente, la velocidad del gas portador a través del precursor de Ti ó Zn y/o por la temperatura del sistema de burbujeo del precursor de Ti ó Zn.

La lámina delgada resultante, cuyo espesor varía entre 0.005 - 10  $\mu m$  en función de las condiciones experimentales empleadas, recubre de modo homogéneo toda la superficie del aglomerado y es transparente.

##### b) Proceso Deposición Física en Fase Vapor (PVD)

La deposición física en fase vapor (PVD) es un método de depósito de láminas delgadas mediante un procedimiento físico a vacío, en el cual el material de partida sólido ( $TiO_2$  ó  $ZnO$ , denominado blanco) se evapora mediante calentamiento térmico o por bombardeo con electrones o iones energéticos (según el procedimiento se tienen procesos basados en arcos eléctricos, haz de iones, haz de electrones, pulverización catódica, etc.) acelerados con suficiente energía hacia el blanco para romper enlaces y arrancar moléculas del mismo. El material evaporado se deposita sobre el aglomerado de piedra sin que tenga lugar ninguna transformación química del material de partida en dicho proceso.

Asimismo, el depósito de  $TiO_2$  ó  $ZnO$  se ha llevado también a cabo a través de un proceso de PVD-reactivo, consistente en la evaporación de átomos de Ti y Zn o especies sub-estequiométricas  $TiO_x$  y  $ZnO_x$  por alguno de los métodos anteriores a partir de blancos de Ti ó Zn metálicos o de subóxidos de estos metales, que reaccionan con un gas oxidante ó una mezcla de gas oxidante e inerte, originado la formación y la deposición de láminas delgadas transparentes de  $TiO_2$  ó  $ZnO$  sobre la superficie del aglomerado pétreo.

## ES 2 335 638 A1

Mediante estas técnicas, se pueden conseguir láminas delgadas de  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  con una alta adhesión al sustrato base y con un espesor comprendido entre 5 nm y 10  $\mu\text{m}$ , empleando para ello temperaturas próximas a la ambiental.

5 En el caso de usar un método de PVD, la activación superficial mediante plasma es un proceso recomendable para asegurar la adhesión de la capa.

### 3. *Propiedades del aglomerado pétreo recubierto con láminas delgadas de $\text{TiO}_2$ ó $\text{ZnO}$*

10 Mediante todos los métodos descritos, la capa de  $\text{TiO}_2$  ó de  $\text{ZnO}$  sin dopar o dopadas hasta con un 20% de los cationes descritos depositada sobre los aglomerados pétreos presenta unas elevadas propiedades de absorción de la radiación UV, así como una baja actividad fotocatalítica, lo que permite aumentar muy apreciablemente la resistencia frente a la degradación solar.

15 En todos los casos descritos, incluso cuando se utilizaron cationes de postransición como dopantes (Si ó Al) la capa resultante es transparente e incolora por lo que preserva el aspecto decorativo original del aglomerado pétreo. No obstante, cuando la estequiometría del  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  depositado varía de la nominal, o cuando se dopó con una proporción >10% de cationes de los elementos mencionados, la lámina resultante transparente presenta una cierta coloración, lo que en combinación con el acabado de algunos aglomerados pétreos, permite obtener un aspecto estético muy favorable.

20 A su vez, estas láminas delgadas presentan una fuerte adhesión a la superficie del aglomerado y una alta resistencia frente a la abrasión por lo que se puede aplicar en ambientes externos agresivos. A este respecto, conviene resaltar que una mejora adicional de estas últimas propiedades se puede conseguir cuando la superficie del aglomerado pétreo es activada con el plasma generado en la cámara de recubrimiento y anteriormente a la deposición del  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$ .

25 Por otro lado, en todos los casos, la superficie resultante presenta propiedades superhidrofílicas (ángulo de contacto con una gota de agua próximo a 0°), cuando se encuentra expuesto a la luz solar, lo que permite que este material adquiera también unas propiedades superhidrofílicas o de fácil limpieza.

30 Finalmente, el aglomerado de piedra recubierto con  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  dopado con cationes Al, presenta adicionalmente propiedades antiestáticas al disminuir su resistencia eléctrica superficial desde  $10^{13} \Omega \times \text{cuadro}$  (aislante) hasta valores que convierten al material en aislante-disipativo ( $10^4$ - $10^9 \Omega$ ), lo cual es altamente deseable para su aplicación en solería. Así, los aglomerados de piedra recubiertos con  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  presentan resistividades eléctricas del orden de  $10^7 \Omega \times \text{cuadro}$ , mientras que si el  $\text{ZnO}$  se dopa con un 3% de cationes Al, la resistividad disminuye hasta valores del orden de  $10^5 \Omega$ .

El artículo objeto de esta invención obtenido por la técnica de PECVD, por tanto comprende:

40 Deposición sobre el aglomerado de piedra en condiciones de vacío o a presión atmosférica y a una temperatura inferior a 300°C, de una lámina delgada de  $\text{TiO}_x$  (estando x en el rango 1.5 y 2.5) ó  $\text{ZnO}_y$  (estando y en el rango 0,6 y 1,4) con estructura amorfa o de baja cristalinidad. Asimismo, comprende láminas delgadas de estos materiales cristalinos o amorfos dopados hasta un 20% con cationes Al, Si, Cr, V, W, Fe, Co, con un espesor comprendido entre 5 nm y 10  $\mu\text{m}$  y depositados en las mismas condiciones.

45 Plasma generado a partir de un gas oxidante puro ó diluido en un gas inerte por aporte de una energía electromagnética de alta frecuencia (microondas, radiofrecuencia u otro rango de frecuencia utilizado en reactores de plasma, -kHz-), de una corriente continua, o una corriente continua pulsada.

50 Se puede emplear asimismo cualquier precursor volátil de titanio o zinc, como pueden ser los óxidos de titanio o zinc, o sus mezclas, así como cualquiera de sus precursores adecuados, como por ejemplo, tetraisopropóxido de titanio, diacetato de dimetilo de titanio, dimetilo de zinc, dietilo de zinc, acetato de zinc, o sus mezclas. También se puede utilizar, en caso necesario, un precursor de cualquiera de los elementos empleados para dopar Al, Si, Cr, V, Fe y Co, como por ejemplo tricloruro de trimetilsilano.

55 Por lo tanto, el artículo objeto de esta invención obtenido por la técnica seca PVD comprende:

60 Lámina delgada de  $\text{TiO}_x$  (estando x en el rango 1.5 y 2.5) ó  $\text{ZnO}_y$  (estando y en el rango 0,6 y 1,4) amorfas o dopadas con cationes Al, Si, Fe, Cr, V, Co de espesor comprendido entre 5 nm y 10  $\mu\text{m}$  depositada sobre aglomerados de piedra en condiciones de vacío y a una temperatura inferior a 300°C.

Evaporación del blanco mediante calentamiento térmico o por bombardeo con electrones o iones acelerados con suficiente energía.

PVD llevado a cabo a partir de un blanco de  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZnO}$  formado por el óxido a depositar.

65 PVD reactivo llevado a cabo a partir de un blanco sólido metálico o formado por subóxidos de estos metales. Las moléculas arrancadas del blanco reaccionan con un gas oxidante puro o mezclado con un gas portador inerte.

## ES 2 335 638 A1

Deposición de lámina delgada dopada a partir de un blanco del agente dopante o a partir de un blanco de TiO<sub>2</sub> ó ZnO dopado con la proporción de los cationes que se desean incorporar.

5 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos sin pretender limitar el alcance de la invención.

### Ejemplos

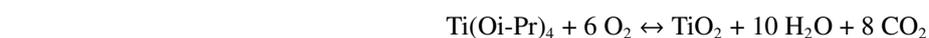
#### 10 Ejemplo 1

*Recubrimiento con láminas delgadas de TiO<sub>2</sub> con estructura amorfa y de espesor variable de una losa de aglomerado de cuarzo de dimensiones 300 x 150 cm y 20 mm de espesor mediante PECVD a vacío*

15 El proceso de deposición de una lámina delgada transparente de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del aglomerado de cuarzo, mediante la técnica PECVD a vacío, se llevó a cabo modificando el tiempo de deposición en función del espesor deseado, en las siguientes condiciones:

- 20 - Plasma generado a partir de un flujo de 240 mL/min de un gas oxidante (O<sub>2</sub> puro).
- Tiempo de activación con plasma de la superficie del aglomerado de cuarzo: 5 min.
- Potencia suministrada para formación del plasma: 400 W a una frecuencia de 2.45 GHz.
- 25 - Presión de operación: 3 mtorr.
- Precursor volátil: tetraisopropóxido de Ti(IV) inmerso en una cámara de almacenamiento termostatzada a 40°C.
- 30 - Flujo de O<sub>2</sub> derivado para el arrastre del vapor del precursor volátil hasta el plasma: 2.5 mL/min.
- Velocidad de deposición: 0,9 μm/h.
- 35 - Temperatura del depósito: 45°C.

La reacción química global que tiene lugar en la superficie del sustrato base se puede describir como sigue:



produciéndose en diversas etapas en el plasma, no siendo necesario que se produzca la mineralización total de los ligandos del precursor de Ti.

45 Las tablas resultantes se sometieron a posteriores estudios dirigidos a comparar sus propiedades con las tablas ordinarias.

50 La evaluación de la resistencia frente a la degradación UV de las tablas fue llevada a cabo mediante la posición solar acelerada de las mismas en una lámpara que simula el espectro de la radiación solar natural. A continuación, se ilustra como ejemplo ilustrativo la degradación temporal de una pieza de aglomerado de cuarzo de color blanco en función del espesor de TiO<sub>2</sub> depositado. Para ello se siguió la disminución de los valores de reflectancia total medida a 450 nm en la superficie (Figura 1), detectándose visualmente la degradación cuando tiene lugar una disminución del 5-6% en reflectancia total.

55 Se observó que, mientras que la muestra sin recubrir presenta una rápida disminución de reflectancia, las piezas recubiertas muestran una disminución claramente más lenta, especialmente aquellas que presentan capas más gruesas (superiores a 300 nm). Así, tras su exposición a la luz solar durante un tiempo equivalente de 15 años, la pieza sin recubrir aparece muy degradada (completamente amarillenta) y las piezas recubiertas con espesores de 300 nm o mayores quedan intactas. Por tanto, la resistencia frente a la radiación solar de los aglomerados recubiertos es muy superior a las piezas sin recubrir, y tanto más cuanto mayor es el espesor de la lámina delgada depositada.

65

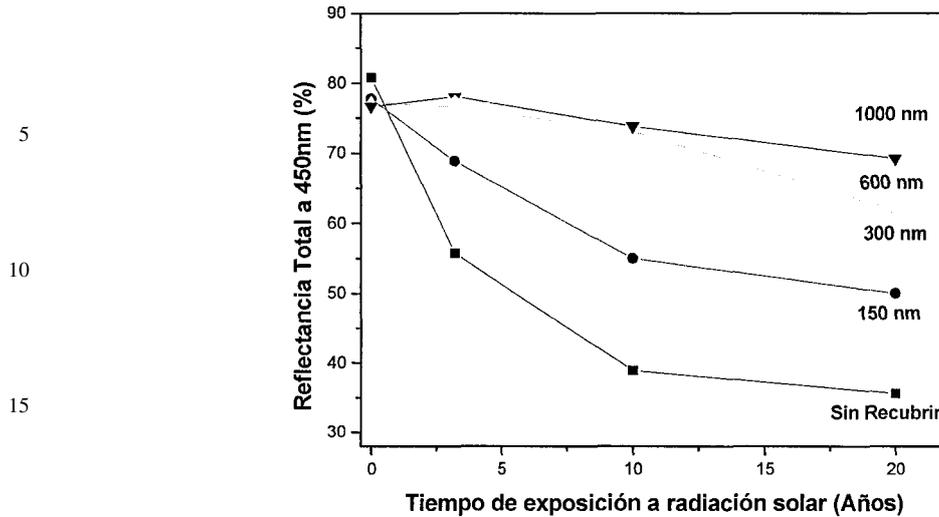


Figura 1.- Variación de los valores de reflectancia total medida a 450 nm en las piezas de aglomerado de cuarzo sin recubrir y recubierto con láminas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> de diferentes espesores en función del tiempo de exposición a la radiación solar.

Estos datos, nos permiten calcular fácilmente el factor de mejora de resistencia a la radiación solar del aglomerado de cuarzo con el tiempo en función del espesor de TiO<sub>2</sub> depositado, según la siguiente fórmula:

$$t_e = f \times t_0$$

siendo  $t_e$  y  $t_0$  los tiempos de resistencia frente a la degradación solar para un aglomerado de cuarzo recubierto con un espesor determinado de TiO<sub>2</sub> y sin recubrir respectivamente, determinados a partir del tiempo requerido para que tenga lugar una disminución de la reflectancia en un 5-6%, a partir de la cual se observa visualmente la degradación de la superficie, y  $f$  es el factor de mejora temporal conseguido con dicho espesor depositado. Los factores de mejora obtenidos en función del espesor se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Factor de protección temporal ( $f$ ) frente a la radiación UV lograda en el aglomerado de cuarzo en función del espesor depositado de TiO<sub>2</sub>

Espesor de TiO <sub>2</sub> (nm)	Factor de protección
0	1
50	1
150	4
300	20
600	26
800	27
1000	28
2000	30

## ES 2 335 638 A1

Como se puede observar, la resistencia del aglomerado aumenta con el espesor depositado según una ley senoidal. Así, para conseguir una mejora muy significativa en la resistencia frente a la degradación UV, se requiere depositar láminas de  $\text{TiO}_2$  con espesores superiores a 150 nm. Por encima de este espesor, el grado de protección aumenta muy apreciablemente (con 300 nm se consigue una resistencia 20 veces superior) hasta alcanzar los 600 nm (26 veces superior), mejorando ligeramente por encima de este valor (28 y 30 veces superior para capas de 1000 y 2000 nm respectivamente), alcanzándose en consecuencia la saturación del mismo.

Finalmente, cuando la superficie del aglomerado de cuarzo está expuesta a la luz solar, se observa que el ángulo de contacto de una gota de agua con la superficie del mismo disminuye desde  $80^\circ$  hasta  $0^\circ$  cuando éste se encuentra recubierto con  $\text{TiO}_2$  independiente del espesor depositado. Estos resultados indican que la superficie resultante es superhidrofílica, por lo que el aglomerado de cuarzo resultante, además de presentar una alta resistencia frente a la degradación solar, presenta propiedades superhidrofílicas y fácil limpieza.

### 15 Ejemplo 2

*Recubrimiento con láminas delgadas transparentes de ZnO con estructura amorfa de espesor 500 nm de una losa de aglomerado de cuarzo de dimensiones 300 x 150 x 2 cm mediante PECVD*

20 El proceso de deposición se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- Plasma generado a partir de un flujo de 15 mL/min de un gas oxidante ( $\text{O}_2$  puro).
- Tiempo de activación con plasma de la superficie del aglomerado de cuarzo: 5 min.
- Potencia suministrada para formación de plasma de  $\text{O}_2$ : 200 W a una frecuencia de 2.45 GHz.
- Presión de operación: 1 Pa.
- Precursor volátil: dietilo de zinc ( $\text{Zn}(\text{Et})_2$ ).
- Flujo de precursor volátil: 5 mL/min.
- Velocidad de deposición:  $1,0 \mu\text{m/h}$ .
- Temperatura del depósito:  $25^\circ\text{C}$ .

La evaluación de las tablas resultantes se realizó de modo similar que en el caso del ejemplo 1. En este caso, la muestra resultante presentó un factor 25 de mejora en la resistencia frente a la radiación solar. Asimismo, la superficie resultante en presencia de luz solar también presenta propiedades superhidrofílicas, por lo que se puede aplicar como superficie autolimpiable en aplicaciones exteriores.

Además de las propiedades de alta resistencia frente a la radiación solar y propiedades superhidrofílicas o de fácil limpieza, la superficie resultante presentó valores claramente menores de resistencia eléctrica superficial en relación con la superficie sin recubrir. Ello permite disminuir claramente la carga estática acumulada en la persona al caminar por las superficies recubiertas ( $< 0,5 \text{ kV}$ , ver Tabla 2), por debajo del límite de sensibilidad humana (2-3 kV) y de esta forma, eliminar la posibilidad de recibir descargas eléctricas al ponerse en contacto con un elemento metálico.

TABLA 2

*Resistividad superficial y carga estática generada en la persona al caminar por una superficie de aglomerado de cuarzo sin recubrir o recubierto con una lámina delgada transparente de 500 nm de ZnO*

Tipo de aglomerado pétreo	Resistividad superficial ( $\Omega/\square$ )	Carga estática generada (kV)
Sin recubrir	$2,0 \times 10^{13}$	4
Recubierto con ZnO	$2,4 \times 10^7$	0,3

## ES 2 335 638 A1

### Ejemplo 3

*Recubrimiento con láminas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> con estructura amorfa de espesor 400 nm de una losa de aglomerado de cuarzo de dimensiones 300 x 150 x 2 cm mediante PVD-sputtering reactivo*

5

El proceso de deposición se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- Blanco empleado: Ti metálico.
- 10 - Evaporación del blanco mediante bombardeo con iones Ar acelerados por aplicación de una diferencia de potencial de 531 V y una potencia 6,57 kW/cm<sup>2</sup> a una frecuencia de 0,58 kHz.
- Presión de operación: 7 x 10<sup>-3</sup> torr.
- 15 - Flujo de gas oxidante (O<sub>2</sub>): 1,3 mL/min.
- Velocidad de deposición: 1,0 μm/h.
- Temperatura de depósito: 70°C.

20

La evaluación de las tablas resultantes se realizó de modo similar que en el caso del ejemplo 1. En este caso, la muestra resultante presentó un factor 22 de mejora en la resistencia frente a la radiación solar. Asimismo, la superficie resultante en presencia de luz solar también presenta propiedades superhidrofílicas, por lo que se puede aplicar como superficie autolimpiable en aplicaciones exteriores.

25

### Ejemplo 4

*Recubrimiento con láminas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> dopadas con un 10% de cationes Si(IV) de espesor 400 nm de una losa de aglomerado de cuarzo de dimensiones 300 x 150 x 2 cm mediante PECVD*

30

- Plasma generado a partir de un flujo de 240 mL/min de un gas oxidante (O<sub>2</sub> puro).
- Potencia suministrada para formación de plasma de O<sub>2</sub>: 400 W a una frecuencia de 2.45 GHz.
- 35 - Presión de operación: 6,5 x 10<sup>-1</sup> Pa.
- Precursor volátil de Ti: tetraisopropóxido de Ti(IV) inmerso en una cámara de almacenamiento termostata-  
zada a 40°C.
- 40 - Flujo de O<sub>2</sub> derivado para el arrastre del vapor del precursor volátil de Ti hasta el plasma de O<sub>2</sub>: 2.5 mL/min.
- Precursor volátil de Si: Cloruro de trimetilsilano ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl).
- 45 - El control de la relación Si/Ti fue llevado a cabo mediante cambio la velocidad de flujo del precursor de Si. Para el depósito de una capa de TiO<sub>2</sub> dopada con un 10% de Si, se empleó un flujo del precursor volátil de Si de 0,25 mL/min.
- Velocidad de deposición: 0,9 μm/h.
- 50 - Temperatura de depósito: 45°C.

55

La evaluación de las tablas resultantes se realizó de modo similar que en el caso del ejemplo 1. En este caso, la muestra resultante presentó un factor 24 de mejora en la resistencia frente a la radiación solar. Asimismo, la superficie resultante en presencia de luz solar también presenta propiedades superhidrofílicas, por lo que se puede aplicar como superficie autolimpiable en aplicaciones exteriores.

60

65

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo de piedra aglomerada cubierto en al menos una parte de sus caras de una lámina delgada, transparente, con baja o nula actividad fotocatalítica, que comprende  $\text{TiO}_2$  y/o  $\text{ZnO}$ , depositado por técnicas de deposición en vía seca.
- 10 2. Artículo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  poseen principalmente estructura amorfa.
- 15 3. Artículo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  se dopan con hasta un 20% de cationes de elementos de transición, preferiblemente el Cr, V, W, Fe, Co o de postransición como el Al o Si.
- 20 4. Artículo según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque el artículo de piedra aglomerada consiste en un aglomerado de granito/cuarzo y resina poliéster.
- 25 5. Artículo según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque el artículo de piedra aglomerada consiste en un aglomerado de mármol y resina poliéster.
- 30 6. Artículo según las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque el precursor volátil de titanio o zinc pueden ser óxidos de titanio o zinc, o sus mezclas, así como cualquiera de sus precursores adecuados, como por ejemplo, tetraisopropóxido de titanio, diacetato de dimetilo de titanio, dimetilo de zinc, dietilo de zinc, acetato de zinc, o sus mezclas.
- 35 7. Artículo según las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque cuando las láminas depositadas tienen un espesor entre 150 nm y 2000 nm, posee un factor de protección frente a la radiación UV solar entre 4 y 30 veces mayor que el mismo artículo sin la capa depositada o con un espesor inferior al señalado, equivalente hasta 20 años de exposición solar.
- 40 8. Proceso de obtención de un artículo de piedra aglomerada de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque la lámina delgada depositada en al menos una parte de sus caras sin actividad fotocatalítica que comprende  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$ , principalmente en fase amorfa, se deposita por técnicas de deposición en vía seca, concretamente por deposición física de vapor (PVD) o deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD).
- 45 9. Proceso de obtención de un artículo de piedra aglomerada según las reivindicación 8, **caracterizado** porque el proceso de deposición química asistida por plasma (PECVD) puede realizarse a vacío o a presión atmosférica.
- 50 10. Proceso de obtención de un artículo de piedra aglomerada según las reivindicaciones 8-9, **caracterizado** porque se realiza una etapa adicional opcional de activación superficial mediante plasma, previamente a la etapa de deposición por PVD o PECVD.
- 55 11. Utilización de un artículo de piedra aglomerada de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, obtenido de acuerdo con el proceso según las reivindicaciones 8-10, **caracterizado** porque se utiliza en ambientes exteriores, como por ejemplo, fachadas, suelos y escaleras exteriores.

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 335 638

② Nº de solicitud: 200802316

③ Fecha de presentación de la solicitud: **01.08.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0100541 A1 (ITAL-CEMENTI SPA) 04.01.2001, página 3, líneas 18-28	1-11
A	US 2002006481 A (MORRIS) 17.01.2002, reivindicaciones 1 y 14	1-11
A	EP 17800006 A2 (PLANOLITH GMBH) 02.05.2007, reivindicaciones 1 y 18	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2006-60870, JP 2006239490 (DENYOKU)reivindicaciones 1 y 18	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2003-049353, JP 2002234107 (NAGASE), 29.08.2002, resumen	1-11

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

10.03.2010

**Examinador**

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B 41/50** (2006.01)

**C04B 41/51** (2006.01)

**C23C 16/40** (2006.01)

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

C04B, C23C

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.03.2010

**Declaración**

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

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

**Base de la Opinión:**

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

**1. Documentos considerados:**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 0100541 A1	04-01-2001
D02	WO 0100541 A1	04-01-2001
D03	US 2002006481 A	17-01-2002
D04	EP 17800006 A2	02-05-2007

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

La solicitud se refiere a un artículo en forma de tabla o losa fabricado de aglomerado pétreo revestido con láminas delgadas de TiO<sub>2</sub> o ZnO mediante técnicas de depósito en vía seca con alta resistencia a la degradación solar.

Los documentos D01 a D05 se refieren al mismo tipo de materiales laminares con revestimientos, pero no coinciden con la solicitud en su morfología ni su composición, por lo que reflejan el estado de la técnica sin anticipar el contenido de la solicitud reivindicada.

Se considera que la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva.