



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33890 B1** (51) Cl. internationale : **C09D 5/00**
(43) Date de publication : **02.01.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **34985**
(22) Date de Dépôt : **20.06.2012**
(30) Données de Priorité : **23.12.2009 EP 09380197**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/IB2010/003246 15.12.2010**
(71) Demandeur(s) : **SILICALIA, SL, C/ Grabador Esteve, 8 E-46004 Valencia (ES)**
(72) Inventeur(s) : **SCHONEVELD, Erik ; SANCHIS BRINES, Francisco ; ORTEGA MURGUIALDAY, Amaya ; GÓMEZ CORDÓN, Julio ; LORENTE AROCA, Ma, Dolores ; CORDERO ETCHABERRY, Diana**
(74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

-
- (54) Titre : **COMPOSE POUR REVÊTEMENT**
(57) Abrégé : Le procédé comprend la formation d'une couche sur un substrat en pierre pour augmenter sa dureté, sa résistance aux produits chimiques, sa résistance à l'usure et à la rayure, et consiste à appliquer sur le substrat une matrice de revêtement comprenant une matière organique et des charges comprenant des nanoparticules et/ou des microparticules inorganiques ; à lier chimiquement ladite matrice au substrat par un procédé d'auto-assemblage et/ou un procédé de liaison par liaison covalente, liaison électrostatique, liaison de van der Waals ou ponts hydrogène ; et enfin à sécher ladite matrice. La matière organique mentionnée est choisie parmi les organosilanes, les organophosphates, les composés polycarboxyliques, les composés à base d'hétérocycles triazines et lesdites nanoparticules sont des nanoparticules d'oxydes, de carbures, de borures, de nitrures de métaux ou de métalloïdes.

RÉSUMÉ

Méthode pour le revêtement d'un substrat du type pierre, plaque en pierre et composition pour revêtir cette plaque.

5

La méthode consiste en la formation d'une couche sur un substrat du type pierre pour accroître sa dureté, résistance chimique, résistance à l'usure et à la rayure, comportant l'application sur ce substrat d'une matrice de revêtement incorporant un matériau organique et des charges comprenant des nanoparticules inorganiques et/ou des microparticules; lier chimiquement cette matrice au substrat en effectuant un processus d'auto-assemblage et/ou au moyen d'un processus de liage par liant covalent, liant électrostatique, liant van der Waals ou liant d'hydrogène; et finalement sécher cette matrice. Ledit matériau organique est sélectionné entre des organosilanes, organophosphates, composés polycarboxyliques, des composés basés sur des hétérocycles de triazine et ces nanoparticules sont des nanoparticules d'oxydes, de carbures, de borures, nitrures de métaux ou de semi métaux

10

15

COMPOSÉ POUR REVÊTEMENT

État actuel de la technique

Cette invention concerne, dans un première aspect, une méthode pour le revêtement d'un substrat en pierre, celui-ci étant entendu dans cette description comme un marbre naturel
5 ou un agrégat de pierre comportant des matériaux calcaires et/ou des calcaires dolomitiques agglomérés au moyen d'un liant, la méthode offrant une couche de revêtement qui accroît la dureté, la résistance chimique, la résistance à l'usure et aux rayures de ce substrat en pierre. Le revêtement de cette invention améliore la stabilité de la surface contre l'attaque par produits chimiques et réduit les tâches.

10 La méthode de l'invention permet à la fois d'allonger la vie utile, dans des conditions optimales, de substrats en pierre tels qu'une dalle en marbre artificiel et en accroissant considérablement le temps d'usage de ces produits (étant donnée la résistance indiquée de la surface exposée à de multiples facteurs) ainsi que de réduire le nombre de pièces rayées ou défectueuses durant la manipulation, transport et installation.

15 La méthode de ce premier aspect de l'invention offre un revêtement basé sur la technologie de l'auto-assemblage permettant de relier des matériaux avec des nanostructures.

Un deuxième aspect de l'invention, concerne un élément ayant la forme d'une plaque faite en matériau de pierre incorporant un revêtement formé conformément à la méthode proposée.

20 Dans un troisième aspect, l'invention fournit un composé pour le revêtement d'un élément ayant la forme d'un plaque faite en matériau de pierre, le composé comportant un premier matériau organosilane et des nanoparticules inorganiques et/ou des microparticules liées dans une matrice au moyen d'un processus d'auto-assemblage.

État de l'art

25 Dans la méthode actuelle pour obtenir des dalles en marbre artificiel, on utilise des mélanges d'agrégats de marbre ayant une granulométrie parfaitement contrôlée représentant plus de 90% de la composition du matériau. Des résines thermodurcissable, préalablement conditionnées avec des catalyseurs et des accélérateurs sont généralement utilisées comme élément liant des charges. À cause de la nature pétrographique des minéraux utilisés et aux
30 propriétés intrinsèques des résines de polyester, les pavés en marbre artificiel ont une faible résistance chimique, l'usure et des rayures ayant lieu, ce qui réduit la vie utile du substrat. La résistance aux rayures et à l'usure peut être reliée à la dureté du matériau ou à la résistance qu'offre un matériau lorsqu'il est rayé par un autre, qui est définie comme la résistance à la rayure et à l'abrasion de Mohs du matériau. C'est un des principaux inconvénients des substrats
35 en pierre du genre marbre aussi bien naturel qu'aggloméré.

Les revêtements traditionnels transparents basés sur des silicones ou d'autres polymères ont une bonne résistance contre les impacts ou agressions isolés, mais ils ont une faible résistance lorsqu'ils sont soumis à des contraintes constantes, telles que dans des zones de passage, à cause de la faible résistance à la abrasion et aux rayures des produits basés sur
40 des silicones et des plastiques.

Il existe différentes technologies pour résoudre cet inconvénient. Des charges (wollastonite, nanoargiles) des agents de glissement ou des additifs basés sur de la silicone sont généralement utilisés en vrac. Ces techniques ne sont valables que pour des besoins de faible usure. Lorsque de plus fortes résistances à l'usure sont requises, on utilise des technologies de revêtements en résines ayant des charges inorganiques et des feuillets. Mais cette solution génère une surface ayant un aspect visuel de plastique qui est peu apprécié dans le marché de produits de haute décoration finale.

L'utilisation de revêtements est une des technologies les plus avancées. Les revêtements sont en général appliqués pour protéger, améliorer ou décorer différents produits. Cependant, il y a une faible adhérence entre le revêtement et le matériau de polymère à cause de la faible polarité de ce dernier. Pour augmenter cette adhérence, il faut augmenter l'énergie de la surface du plastique par le biais de différentes méthodes: l'exposition à des sources d'énergie élevée, telles que le traitement à la flamme, couronne, plasma et radiation ultraviolette. En général, il est plus facile qu'une surface ayant une énergie de surface élevée soit "trempée" par le revêtement, donc il sera plus aisé de peindre le substrat et l'adhérence entre les deux phases sera améliorée. Cependant, il existe encore des inconvénients lorsqu'on utilise ces méthodes, principalement pour des raisons d'environnement, car il s'agit de processus lents et pas très uniformes, en plus de l'existence de limitations dues au fait que ces matériaux ne sont pas très stables à la chaleur.

Des processus de revêtement spéciaux tels que la déposition en phase gazeuse par procédé physique (PVD), déposition en phase gazeuse par procédé chimique (CVD) et déposition d'un revêtement humide (ou sol-gel), sont des technologies bien connues pour déposer des revêtements inorganiques (SiO_2 , carbures, nitrures, oxydes de métal...) sur différents substrats, en plastique y compris. Cependant, sur les matériaux en plastique, ce genre de technologie a certaines limitations, telles que le coût élevé, la faible vitesse de déposition, la forte consommation d'énergie et la production de gaz toxique, entre autres.

Le brevet US5751018 offre une méthode comportant l'application d'une couche de semi-conducteur, au moyen de la méthode SAM, sur un substrat inorganique. Notamment, il propose de lier de façon covalente des fractions de pontage, à travers un premier groupe fonctionnel, sur la surface du substrat inorganique et, au moyen de son autre groupe fonctionnel, sur des nanocristaux semi-conducteurs, également de façon covalente. Les énoncés de ce brevet ne sont pas applicables au revêtement de substrats en pierre, car ils ne prennent en compte ni la nature de ce substrat ni les besoins du revêtement.

La demande WO2004094303A2 propose de joindre deux articles au moyen de nanofibres où pour une mise en œuvre, un des articles est fait en pierre. Dans sa description, il est indiqué que l'on peut utiliser la méthode SAM en collaboration avec des techniques d'imprimerie par microcontact pour construire les nanofibres pour cette jonction.

La demande EP1802455A2 propose d'appliquer un revêtement de phosphate d'aluminium sur un substrat. Dans sa description, il est indiqué que ce revêtement, entre autres, offre une plus forte dureté. Il est également indiqué qu'une couche de revêtement

complémentaire, "couche de finition", peut être appliquée à ce revêtement au moyen d'une monocouche d'auto-assemblage ou processus SAM. Cette couche complémentaire peut comporter des molécules organiques ou des polymères, des revêtements basés sur du silane, ainsi que le propre matériau de phosphate d'aluminium proposé. Il est également indiqué que le revêtement proposé puisse avoir des additifs organiques ou inorganiques, tels que des ions métalliques, tel que le silicium, fer, zinc et manganèse ou leur mélange, ainsi que des oxydes de zinc, titane nanocristallins ou leur mélange.

Étant données les faiblesses de cet état de l'art concernant la protection d'un substrat de pierre, un revêtement nouveau a été développé dans lequel une liaison chimique à haute résistance qui est covalente, électrostatique, par des forces de van der Waals, etc. est produite entre un substrat de pierre comportant un agrégat de matériaux calcaires et/ou de calcaires dolomitiques et le revêtement transparent, atteignant des résistances semblables à celles des dalles en quartz ayant l'apparence visuelle de la pierre.

Description de l'invention

L'invention offre une méthode pour le revêtement de substrat de pierre au moyen de la formation sur celui-ci d'une couche de revêtement pour augmenter la dureté et la résistance à l'usure et à la rayure de ce substrat. Le revêtement proposé rend également la surface plus résistante à l'attaque chimique et aux taches.

Ce substrat en pierre est basé, pour une mise en œuvre préférée, sur un mélange d'agrégats de pierre avec des matériaux calcaires et/ou des calcaires dolomitiques, agglomérés par un liant.

La méthode comporte les étapes suivantes:

appliquer sur ce substrat une matrice de revêtement incorporant au moins un matériau organique et des charges comprenant des nanoparticules inorganiques et/ou des microparticules;

lier chimiquement cette matrice au substrat en effectuant un processus d'auto-assemblage et/ou au moyen d'un processus de liage par liant covalent, liant électrostatique, liant van der Waals ou liant d'hydrogène; et

sécher cette matrice par des moyens appropriés, en général, en fournissant de l'énergie thermique, avec la particularité que ce matériau organique, qui est au moins un, et/ou ces nanoparticules et/ou microparticules ont des molécules ayant au moins un des groupes suivants: Si-OD, SiOR (R = composé organique) ou Si-Cl, aldéhyde ou cétone ou COOH, NH₂, phosphates, phosphonates, sulfonates, sulfates ou leur combinaison.

Ainsi et essentiellement, la méthode de cette invention consiste en la formulation de revêtements nanostructurés au moyen d'un processus d'auto-assemblage pour précurseurs organiques et inorganiques ayant la capacité de former un treillis tridimensionnel, qui est fermement lié au substrat par des liaisons chimiques en encapsulant différentes nanoparticules et/ou microparticules et en obtenant des revêtements ayant une haute résistance à l'abrasion et à la rayure.

En ce qui concerne le matériau organique, il est sélectionné, conformément à une mise en œuvre, entre des organosilanes, organophosphates, composés polycarboxyliques, des composés basés sur des hétérocycles de triazine et ces nanoparticules sont des nanoparticules d'oxydes, de carbures, de borures, nitrures de métaux ou de semi métaux, sélectionnés du groupe comprenant: l'alumine, le carbure de bore, le nitrure de bore, les silicates, les microsphères de verre, le carbure de silicium, le silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ou leur combinaison fonctionnalisée avec les composants de ces nanoparticules et/ou microparticules.

La matrice de revêtement de plus comporte un liant organique ou inorganique et un solvant organique ou inorganique.

Ce liant est notamment un polymère thermodurcissable à base aqueuse et ce solvant est un milieu aqueux ou alcoolique et ce polymère thermodurcissable est basé sur des hétérocycles de triazine tels que la mélamine méthoxylée.

En ce qui concerne la méthodologie pour appliquer la matrice de revêtement, elle est effectuée au moyen d'une co-déposition de matériau organique et de nanoparticules et/ou microparticules.

À l'effet d'accélérer un processus de déshydratation de groupes fonctionnels libres y améliorer leur réticulation pendant le séchage de cette matrice, la méthode comporte en plus une application de chaleur contrôlée au substrat revêtu.

Un deuxième aspect de l'invention concerne un élément ayant la forme de plaque comportant un substrat calcaire naturel ou un agglomérat de pierre intégrant des matériaux calcaires et/ou des calcaires dolomitiques ayant une couche de revêtement formée selon la méthode proposée par le premier aspect de l'invention.

Conformément à une mise en œuvre, l'agglomérat du substrat de la plaque en pierre proposée par le deuxième aspect de l'invention comprend de la poudre de matériaux calcaires et /ou dolomitique et une résine liante.

Pour une autre mise en œuvre, cette couche de revêtement comporte des micro et/ou nanoparticules inorganiques ayant une haute dureté, emprisonnées dans cette matrice, d'au moins un matériau du groupe de matériaux comprenant: l'alumine, le carbure de bore, le nitrure de bore, les silicates, les microsphère de verre, le carbure de silicium, le silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ou leur combinaison.

L'invention concerne également, conformément à un troisième aspect, une composition pour revêtir un élément ayant la forme d'une plaque en pierre, tel que celle qui vient d'être décrite et comportant un premier matériau organosilane et des nanoparticules et/ou des microparticules inorganiques ayant des molécules avec au moins un des groupes suivants: Si-OH, SiOR (R= composé organique) ou Si-Cl, aldéhydes ou cétones CO ou COOH, phosphates, phosphonates, sulfonates, sulfates, où ces nanoparticules et matériau organosilane sont liés dans une matrice au moyen d'un processus d'auto-assemblage et/ou d'autres processus de liaison chimique ou d'interaction électrostatique ou chimique.

Le composé proposé par le troisième aspect comprend également, pour une mise en œuvre, un liant à base aqueuse, un solvant aqueux, alcoolique, hydroalcoolique et un accélérateur de réaction.

En ce qui concerne ce premier matériau organosilane, pour une mise en œuvre préférée, c'est un silane organofonctionnalisé sélectionné du groupe de matériaux comportant: TEOS (tétraéthylorthosilicate), gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, BTSE (1,2-bis triéthoxysilane), hétérodécyltriméthoxysilane, (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane), dichlorodiphénylsilane, dichlorodiméthylsilane; organophosphates, composés polycarboxyliques, composés basés sur des hétérocycles de triazine ou un matériau organique ayant les groupes de triazine sélectionnés de 1,3,5-triazine ayant des groupes libres d'amine, sélectionnant diamine-PEG de ce groupe. De plus, ces nanoparticules et microparticules sont sélectionnées du groupe de matériaux comportant: l'alumine, le carbure de bore, le nitrure de bore, les silicates, les microsphères de verre, le carbure de silicium, le silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ou leur combinaison.

Le composé proposé par le troisième aspect de l'invention envisage que, conformément à une mise en œuvre préférée, les nano et micro particules qui le forment, ensembles ou alternativement, soient fonctionnalisées avec des groupes carboxyle de phosphonates, amine, aldéhyde, sulfonates, sulfates, ou des organosilanes.

En ce qui concerne le liant organique, un polymère thermodurcissable avec des groupes fonctionnels réactifs est utilisé.

Ces avantages et d'autres ainsi que d'autres particularités seront plus apparentes de la description détaillée suivante de plusieurs mises en œuvre en regard des dessins annexés qui devront être jugés comme une illustration non limitative.

Brève description des dessins:

Dans ces dessins:

La figure 1 montre schématiquement le processus d'auto-assemblage sur le substrat, cette couche est formée à partir d'une solution d'organosilane hydroalcoolique. La réticulation due à la déshydratation des unités $\text{SiOH}\dots\text{HOSi}$ et qui entraîne des liaisons Si-O-Si , a lieu après un traitement thermique à faibles températures;

La figure 2 montre une nanoparticule dont la structure est formée par 2 unités, un noyau d'un composé et une partie extérieure d'un composé différent; une nanoparticule du genre oignon;

La figure 3 montre une fine couche auto-assemblée sur la surface du substrat dans lequel apparaissent les unités octanucléaire Si_4O_4 ;

La figure 4 montre un autre exemple de fonctionnalisation des surfaces et d'auto-assemblage basé sur l'utilisation de groupes fonctionnels amine et aldéhyde.

La figure 5 montre un exemple dans lequel sont utilisées des molécules avec des groupes fonctionnels aldéhydes et des triazines pour le processus d'auto-assemblage. L'incorporation de triazines permet de créer des treillis tridimensionnels.

La figure 6 montre schématiquement un processus d'auto-assemblage sur un substrat conformément aux principes de cette invention: légère oxydation de la surface, auto-assemblage et déposition du nanocomposite. Ce processus peut se dérouler en 3 étapes, en deux étapes et même en une seule étape.

5 La figure 7 montre l'incorporation de silanols dans la matrice à cause d'un auto-assemblage spontané. Dans ce processus la déshydratation et la formation de la liaison ont lieu.

La figure 8 montre, à sa partie supérieure, une structure de revêtement conformément à la invention avec seulement des microparticules, tandis que la partie inférieure illustre une structure dans laquelle des microparticules et nanoparticules sont combinées.

Description détaillée de plusieurs mises en œuvre

L'invention offre un revêtement à haute dureté basé sur des nanocharges et/ou des microcharges en même temps qu'un TEOS, une matrice de liaison de silane, etc.

15 L'invention propose la formulation d'un revêtement dur basé sur la dispersion de ces nanocharges et/ou microcharges dans un solvant aqueux alcoolique ou hydroalcoolique permettant d'augmenter la dureté de la surface d'un substrat de pierre de plus de 2 ou 3 points dans l'échelle Mohs.

Ce développement consiste en une matrice de molécules multifonctionnelles où un des groupes fonctionnels est capable d'auto-assemblage ou de liaison de façon covalente, étant ainsi des molécules d'au moins un des groupes suivants: Si-O (R=composé organique) ou Si-Cl, aldéhyde ou cétone, CO ou COOH, NH₂, phosphates, sulfates ou la combinaison d'un de ces groupes, tel que le thiolphosphonate, qui produira un treillis tridimensionnel à cause d'un auto-assemblage spontané. Certaines des molécules utilisées sont: thiols, alcoxysilanes, acide carboxylique, acides d'alkoxymetallates et phosphonique.

25 Le deuxième groupe fonctionnel est un groupe capable de commencer la polymérisation des monomères de façon contrôlée.

Certaines des molécules fonctionnelles utilisées sont: l'orthosilicate de tétraéthyle, bis-1,2 (triéthoxysilyle) éthane, 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, gamma-aminopropylsilane, dichlorodiméthylsilane, bis-dichlorométhylphenylsilane, hexadécyltriméthoxysilane...

30 Pour favoriser l'adhérence au substrat des charges, le milieu aqueux/hydroalcoolique peut être acidifié en lui ajoutant un acide du type acétique, chlorhydrique, tartrique, éthylènediaminetétracétique, etc., qui favorise l'auto-assemblage par la création de groupes de silanol, carboxyle ou phosphonates.

Les micro et nanoparticules finalement sélectionnées sont stables dans un milieu aqueux et/ou une solution colloïdale et elles sont ajoutées durant l'oligomérisation de la molécule développée, en permettant ainsi un bon contrôle du pourcentage des nanocharges avec additifs.

Le choix des charges utilisées a été fait sur la base de leurs composition, structure, taille et coût. Certaines des charges envisagées sont:

40 Alumine (Al₂O₃)

Carbure de bore (B_4C)

Nitride de bore (BN)

Silicates

Microsphères de verre

5 Carbure de Silicium (SiC)

Silice (SiO_2)

Quartz

Oxyde de Cuivre (CuO)

Micro et nanofibres

10 Pour promouvoir la réticulation moléculaire entre la surface du substrat de pierre et le revêtement nanostructuré multifonctionnel, une technologie d'auto-assemblage (SAM) est utilisée permettant de créer des liaisons solides indépendamment de la polarité des surfaces à lier, tout en conservant l'aspect de la pièce originale.

15 La technologie de l'auto-assemblage est basée sur le fait que la surface de certains matériaux peut être modifiée par l'activation de la surface, pouvant consister en son oxydation modéré, et/ou un processus de fonctionnalisation chimique en utilisant des molécules capables d'auto-assemblage.

20 Cette nouvelle technique offre une liaison efficace entre la surface du matériau et le revêtement de micro- et nanoparticules, à cause de la possibilité de former une réticulation moléculaire sur la surface tout en conservant l'aspect de la pièce originale.

25 Ce processus d'ancrage moléculaire comporte trois étapes: activation, auto-assemblage et co-déposition des micro- et nanoparticules. Ces trois étapes peuvent être effectuées en une seule étape: activation, auto-assemblage et co-déposition des micro- et nanoparticules tel que détaillé dans la Figure 6, quand les molécules responsables de l'activation et création des treillis tridimensionnels sur la surface du substrat y les micro- et nanocharges ont la même composition.

30 La première étape comporte une activation sous des conditions modérées de la surface du substrat à traiter à l'effet de le fonctionnaliser, en créant des groupes fonctionnels optimaux pour l'auto-assemblage de molécules organiques sur sa surface, pour accroître la potentialité de cette surface pour entraîner des réactions d'auto-assemblage.

35 Les groupes carboxyle et hydroxyle formés durant le processus d'activation (première étape) offrent les sites actifs de sorte que les molécules sont auto-assemblées avec les groupes fonctionnels appropriés (deuxième étape). Dans cette deuxième étape on applique la technique d'auto-assemblage basée sur la formation de liaisons covalentes et d'autres interactions plus faibles telles que les interactions électrostatiques ou de van der Waals entre les groupes fonctionnels de la surface du substrat activé et des molécules organiques bi ou plurifonctionnelles. Ainsi, des molécules stables chimiquement liées à la surface de la pièce doivent être produites spontanément.

40 Dans la troisième étape, la co-déposition de micro et nanoparticules inorganiques à haute dureté (SiC, BN, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , quartz, alumine, B_4C , etc.) a lieu sur la surface du

substrat pour obtenir un revêtement de haute qualité. Les micro- et/ou nanoparticules sont emprisonnées dans le treillis que ces molécules sont capables de former, en maximisant l'interaction matrice-particule. Les molécules auto-assemblées sont liées à surface au moyen d'un processus d'adsorption chimique (la liaison de l'adsorbat à la surface solide par des forces où leurs niveaux d'énergie sont proches de ceux des liaisons chimiques) offrant une liaison efficace entre le substrat et les molécules.

Ces trois phases peuvent être réduites à une seule, pour ce, il est nécessaire d'utiliser dans la même formulation les micro- et nanoparticules dures de la troisième phase et qui seront co-déposées dans le revêtement en même temps que les molécules capables de fonctionnaliser la surface du substrat et créer des treillis tridimensionnels au moyen de l'auto-assemblage.

Un revêtement dur et transparent est obtenu avec un liant, au moyen d'interactions chimiques ou électrostatiques ou des liaisons, ayant une haute résistance à l'abrasion, tout en conservant les propriétés mécaniques.

En utilisant cette technologie, à partir de précurseurs organiques et inorganiques ayant la capacité de former un treillis tridimensionnel, différentes micro- et/ou nanoparticules sont encapsulées.

L'incorporation dans la matrice de molécules multifonctionnelles ayant au moins un des groupes suivants: Si-O ou Si-Cl, CO ou COOH, amine, carbonyle, groupes libres d'aldéhyde, carboxyle, phosphates, sulfates ou la combinaison d'un de ces groupes tel que le thiolphosphonate produit un treillis tridimensionnel dû à un auto-assemblage spontané tel qu'illustré dans la Figure 7 (pour le cas de groupes silanol).

En regard des figures des dessins, il faut souligner que quand la surface de marbre, formée principalement de structures cristallines de carbonates métalliques, le plus important étant le carbonate de calcium, est traitée avec des composés tels que des organosilanes, phosphonates, thiols, des composés avec des groupes amine, aldéhydes et carboxyle, une déposition de fines couches a lieu sur les unités XCO_3 , en produisant des liaisons du type -O-X-O-, pour le cas des organosilanes.

Pour ce genre de matériau, les composés de silicium forment des liaisons du type Si-O-Si-O, en formant ainsi des structures tridimensionnelles ayant une adhérence excellente au substrat de marbre.

Si une solution à base hydroalcoolique est traitée à la chaleur à de faibles températures, cela entraîne une déshydratation des unités de silanol qui changent des groupes type Si-OH à Si-O-Si (avec ou sans chaîne organique), en permettant une réticulation entre les couches (Figure 1).

Conformément à la molécule de silane utilisée (BTSE; TEOS, GLYMO, etc.), la structure de la nanoparticule peut être formée par des unités octanucléaire $(SiO)_4$ (Figure 3), du genre oignon (Figure 2), etc. Ces nanoparticules d'oxyde de silicium (SiO) créées sur le site sont déposées sur la surface du substrat et, au moyen d'un processus d'auto-assemblage, sont chimiquement liées à la surface.

Un autre exemple de fonctionnalisation des surfaces et de l'auto-assemblage est la réaction entre les aldéhydes bi ou multifonctionnels et les surfaces chimiquement modifiées avec des groupes amine. Dans ce cas, les réactions d'auto-assemblage auront lieu entre les groupes fonctionnels amine et les groupes aldéhyde (Figure 4). Lorsqu'on utilise des molécules avec des groupes fonctionnels aldéhyde pour obtenir des réactions d'auto-assemblage, on peut utiliser différents types d'agents permettant de créer des treillis tridimensionnels au moyen de réaction avec des groupes d'aldéhyde libre ou hydroxyle. Il faut que ces molécules aient au moins 3 groupes libres d'amine comme par exemple la mélamine, les tri ou tétraamines, etc. (Figure 5).

Les micro et/ou nanoparticules ayant une haute dureté seront incorporées à la formulation pour accroître encore plus la dureté et la résistance à l'usure du revêtement. Certains revêtements nanostructurés sont approximativement trois fois plus résistants que les revêtements utilisés à l'ordinaire et au plus 40% de plus. Avec cette méthode, les nanoparticules peuvent être directement appliquées sur la surface du revêtement et le coût final peut être sensiblement réduit. De plus, la possibilité d'obtenir une épaisseur personnalisée d'une nanocouche à des microns contribue à réduire les coûts.

Le produit développé consiste en un revêtement nouveau ayant une épaisseur d'entre 100 nanomètres et 500 microns formé par la co-déposition au moyen de l'auto-assemblage de micro et nanoparticules ayant une haute dureté en utilisant à cet effet une matrice organique ou organométallique ayant la capacité pour entraîner des réactions d'auto-assemblage aussi bien sur la surface du substrat qu'entre les composants de la formulation, en permettant la formation de treillis tridimensionnels.

Jusqu'à arriver à la formulation optimale du revêtement, on a testé des types différents de molécules fonctionnelles, de solvants, ainsi que de diverses charges dont la composition chimique, la composition structurelle ainsi que la taille des particules variaient.

Les paramètres d'application (épaisseur de la couche, températures de séchage...), les formes de traitement (immersion, pulvérisation au pistolet...) etc. ont également une influence sur le résultat qualitatif et le comportement final du revêtement.

Tous ces facteurs affectent l'hydrophobicité du revêtement, la tension de surface générée, la réticulation correcte des molécules, l'aspect plus ou moins transparent, la génération de bulles, la perte d'adhérence causant par exemple ensuite une surface collante, fissuration, etc.

Donc, la combinaison juste des agents liants corrects, l'activation du milieu solvant approprié, les charges optimales, ainsi que la méthode d'application et certains paramètres d'application spécifique, conduisent finalement à l'obtention d'un revêtement efficace et chimiquement stable.

Plusieurs exemples d'exécution de l'invention sont détaillés ci-dessous en tant qu'illustration non limitée.

EXEMPLE 1:

1 ml d'acide chlorhydrique est ajouté à une solution hydroalcoolique d'éthanol/eau agitée magnétiquement (80 ml éthanol; 20 ml H₂ O). On ajoute 55 ml de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) et 23 ml de GLYMO (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane). On laisse la solution sous agitation pendant 10 minutes et on ajoute 5,4 g d'alpha-carbure de silicium ayant une taille de particule de 80 nm. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 minutes et il est appliqué sur la surface des dalles en marbre artificiel.

On le laisse sécher dans un four à 120°C pendant 25 minutes.

EXEMPLE 2:

10 1 ml d'acide chlorhydrique est ajouté à une solution hydroalcoolique d'éthanol/eau agitée magnétiquement (80 ml éthanol; 20 ml H₂ O). On ajoute 40 ml de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) et 40 ml de GLYMO (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane). On laisse la solution sous agitation pendant 10 minutes et on ajoute 5,4 g d'alpha-carbure de silicium ayant une taille de particule de 1 micron. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 minutes et il est appliqué sur la surface des dalles en marbre artificiel.

On le laisse sécher dans un four à 85°C pendant 45 minutes.

EXEMPLE 3 :

La dalle en marbre artificiel (substrat) est introduite dans une solution aqueuse de HCl à 3,5% du volume pendant 45 secondes à 25° C. Le substrat est lavé à l'eau 3 fois et le substrat est laissé sécher.

20 1 ml d'acide chlorhydrique est ajouté à une solution hydroalcoolique d'éthanol/eau agitée magnétiquement (80 ml éthanol; 20 ml H₂ O). On ajoute 25 ml de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) et 55 ml de GLYMO (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane). On laisse la solution sous agitation pendant 10 minutes et on ajoute 4,4 g d'alpha-carbure de silicium ayant une taille de particule de 80 nm. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 minutes et il est appliqué sur le substrat

On le laisse sécher dans un four à 85°C pendant 45 minutes.

EXEMPLE 4 :

30 La dalle en marbre artificiel (substrat) est introduite dans une solution aqueuse de HCl à 3,5% du volume pendant 40 secondes à 25° C. Le substrat est lavé à l'eau 3 fois et le substrat est laissé sécher.

35 1 ml d'acide chlorhydrique est ajouté à une solution hydroalcoolique d'éthanol/eau agitée magnétiquement (80 ml éthanol; 20 ml H₂ O). On ajoute 55 ml de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) et 25 ml de GLYMO (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane). On laisse la solution sous agitation pendant 10 minutes et on ajoute 25 g silice ayant une taille de particule de 6 microns. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 minutes et il est appliqué sur le substrat

On le laisse sécher dans un four à 85°C pendant 45 minutes.

40 En combinant le revêtement dur nouveau basé sur des micro et/ou nanocharges et une matrice de liaison de silane (ou phosphonates) formulée et cette technique de liaison avec le substrat:

- Un revêtement stable sur le substrat a été obtenu.
- Une plus haute dureté du substrat a été obtenue.
- L'amélioration de la résistance à la rayure du substrat a été obtenue.
- L'adhérence du revêtement au le substrat a été améliorée car la liaison chimique entre

5 le revêtement et la résine de polyester a été créée.

- La résistance chimique et la résistance aux détergents des pièces de tests se sont améliorées.

- On a obtenu de travailler à un faible température.

10 - Le travail est effectué dans un milieu à faible toxicité car le solvant utilisé est un milieu aqueux ou hydroalcoolique, en évitant ainsi les émissions volatiles nuisibles et sans risque d'irritation ou autres risques pour la santé pour la personne qui manipule la solution.

EXEMPLE 5: Essai d'attaques

Certains pièces en marbre sont polies et on leur fait subir ensuite un essai d'attaques et de taches en les comparant à des pièces non polies. Le résultat est que les pièces polies ont perdu le revêtement et sont facilement attaquées par l'acide chlorhydrique.

15 Les régions où il est observé que le revêtement est resté, restent inchangées. Dans ce cas, la dureté obtenue atteint 6 dans l'échelle Mohs comparé à 3 dans les pièces non traitées. On peut voir une certaine fente mais ni des rayures ni de perte de matériau ne se produit.

20 Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique et de la lessive, aucune bulle ni aucune réaction n'apparaissent jusqu'après plusieurs heures. Par contre, une pièce non traitée est attaquée tout de suite et le marbre est immédiatement détruit.

La méthode de l'invention permet d'atteindre les objectifs suivants:

- Amélioration du comportement contre l'abrasion sans modifier l'aspect original du substrat.

25 - Il n'affecte pas les autres propriétés du produit final (flexion, résistance à l'impact, processabilité, caractéristiques physiques, propriétés mécaniques, etc.).

- Avec ce nouveau traitement, un revêtement stable est formé qui est durable, surtout à cause de la haute adhérence sur le substrat qui est générée par la formation d'interactions puissantes du type électrostatique, covalente, etc. entre le revêtement et le substrat.

30 - Il travaille dans une vaste gamme de substrats de pierre basée sur un mélange d'agrégats agglomérés au moyen d'un liant organique. Le liant utilisé comme agent de liaison du matériau en pierre étant stable pour être thermodurcissable et thermoplastique. La nature du minéral varie selon l'origine pétrographique de la pierre naturelle choisie (marbre, calcaire, quartz, granit, etc.)

35 - Il prévient les problèmes d'agglomération lorsqu'on travaille en vrac.

- Il réduit la génération de déchets après le processus de fabrication: il diminue le rejet de pièces rayées.

- Les coûts complémentaires du produit final sont minimaux.

40 - Il n'y a pas de risque environnemental ou de santé car il s'agit de traitements basés sur des solvants non volatiles.

- Comme on travaille à une faible température, il est possible d'avoir des pièces sans dégradation apparente, contrairement à ce qui est le cas avec les systèmes de déposition agressifs tels que ceux de plasma ou de couronne.

REVENDICATIONS

1.- Une méthode pour le revêtement d'un substrat du type pierre, du genre comportant la formation d'une couche sur ce substrat pour accroître sa dureté, résistance chimique, résistance à l'usure et à la rayure, cette méthode étant caractérisée en ce qu'elle comporte:

5 application sur ce substrat d'une matrice de revêtement incorporant au moins un matériau organique comme promoteur d'adhérence et des charges comportant des nanoparticules inorganiques ou des nanoparticules et des microparticules;

liaison chimique de cette matrice au substrat; et

séchage de cette matrice,

10 où cette matrice de revêtement comprend en plus un liant organique et/ou inorganique et un solvant organique et/ou inorganique;

où ce substrat type pierre est basé en un mélange d'agrégats de pierre avec des matériaux calcaires et/ou des calcaires dolomitiques, aggloméré par ce liant sélectionné de résine polyester standard, résine époxy et résine acrylique; et

15 où ce matériau organique est un organosilane, comportant au moins un des groupes fonctionnels suivants: Si-OH, SiOR (R= composé organique) ou Si-Cl, aldéhydes ou cétones CO ou COOH, phosphates, phosphonates, sulfonates, sulfates, ou leur combinaisons.

2.- La méthode conformément à la revendication 1, où ces nanoparticules sont des nanoparticules d'oxydes, de carbures, de borures, silicates, microsphères de verre, carbure de silicium, silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, n-Na₂SiO₃ ou leur combinaison fonctionnalisée avec les groupes fonctionnels de la revendication 1.

3.- La méthode conformément à la revendication 1, où ce liant est un polymère thermodurcissable sur une base aqueuse et ce solvant est un milieu aqueux ou alcoolique.

25 4.- La méthode conformément à la revendication 5, caractérisée en ce que ce polymère thermodurcissable est à hétérocycles de triazine.

5.- La méthode conformément à une des revendications 1 ou 4, caractérisée en ce que cette application sur le substrat de cette matrice de revêtement est faite au moyen d'une co-déposition de matériau organique et de nanoparticules et/ou de microparticules.

30 6.- La méthode conformément à la revendication 1, caractérisée en ce que ce séchage de la matrice comporte l'application de chaleur au substrat revêtu pour accélérer un processus de déshydratation des groupes fonctionnels libres et améliorer leur réticulation.

7.- Une plaque en pierre, comportant un substrat calcaire naturel ou un agglomérat de pierre incorporant des matériaux calcaires et/ou des calcaires dolomitiques ayant une couche de revêtement formée selon la méthode conformément à une des revendications 1 à 6.

35 8.- La plaque conformément à la revendication 7, caractérisée en ce que cet agglomérat comporte de la poudre de matériaux calcaires et/ou calcaires dolomitiques et une résine liante.

40 9.- La plaque conformément à la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que cette couche de revêtement comporte des nanoparticules inorganiques ou nanoparticules et des

microparticules, ayant une haute dureté d'au moins un matériau du groupe de matériaux comportant : l'alumine, le carbure de bore, le nitrure de bore, les silicates, les microsphères de verre, le carbure de silicium, le silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ou leur combinaison.

5 10.- Une composition pour revêtir un élément ayant la forme d'une plaque en pierre, caractérisée en ce qu'elle comporte des nanoparticules inorganiques ou une combinaison de nanoparticules et de microparticules fonctionnalisées ayant des molécules avec au moins un des groupes suivants: Si-OH, SiOR (R= composé organique) ou Si-Cl, aldéhydes ou cétones
10 d'un processus d'auto-assemblage et/ou d'autres processus de liaison chimique ou d'interaction électrostatique ou chimique.

11.- La composition conformément à la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comporte également un liant organique à base aqueuse, un solvant aqueux, alcoolique, hydroalcoolique et un accélérateur de réaction.

15 12.- La composition conformément à la revendication 10 ou 11 caractérisée en ce que ce matériau organosilane est un silane organofonctionnalisé sélectionné du groupe de matériaux comportant: TEOS (tétraéthylhorthosilicate), gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, BTSE (1,2-bis triéthoxysilane), hexadécyltriméthoxysilane, (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane), dichlorodiphenylsilane, dichlorodiméthylsilane;
20 organophosphates, composés polycarboxyliques, composés basés sur des hétérocycles de triazine ou un matériau organique ayant les groupes de triazine sélectionnés de 1,3,5-triazine ou ayant des groupes libres d'amines, en sélectionnant la diamine PEG de ce groupe. De plus, ces nanoparticules et microparticules sont sélectionnées du groupe de matériaux comportant:
25 carbure de silicium, le silice, quartz, oxyde de cuivre, les micro et nanofibres, les particules core-shell, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ou leur combinaison.

13.- La composition conformément à la revendication 12, caractérisée en ce que ces nano et microparticules sont fonctionnalisées avec des groupes phosphonates, amine, aldéhyde, sulfonates, sulfates, carboxyle ou des organosilanes.

30 14.- La composition conformément à la revendication 11, 12 ou 13, caractérisée en ce que le liant organique est un polymère thermodurcissable avec les groupes fonctionnels réactifs.

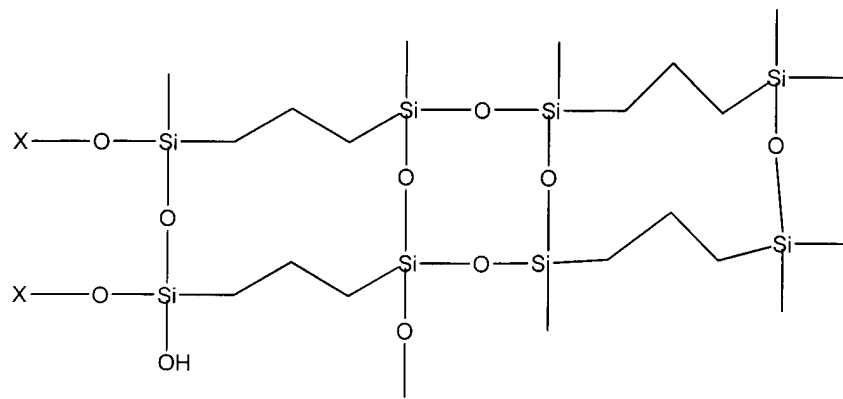


FIG. 1

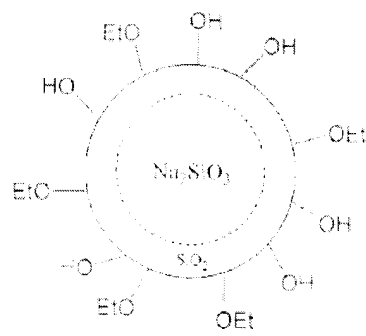


FIG. 2

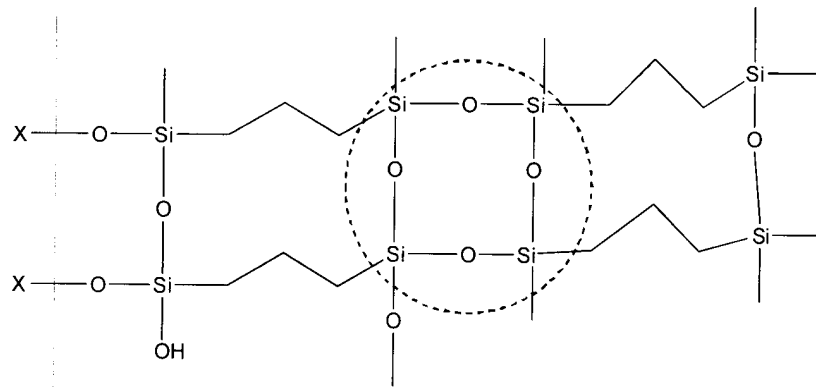


FIG. 3

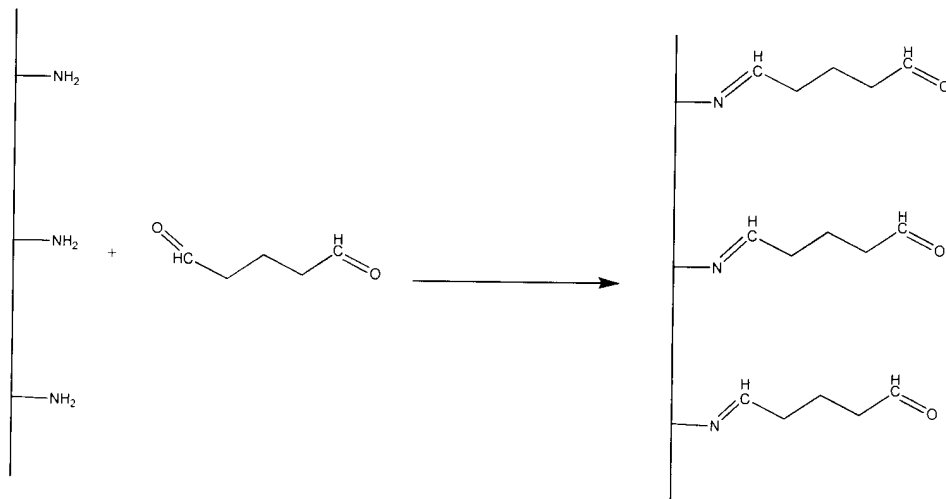


FIG. 4

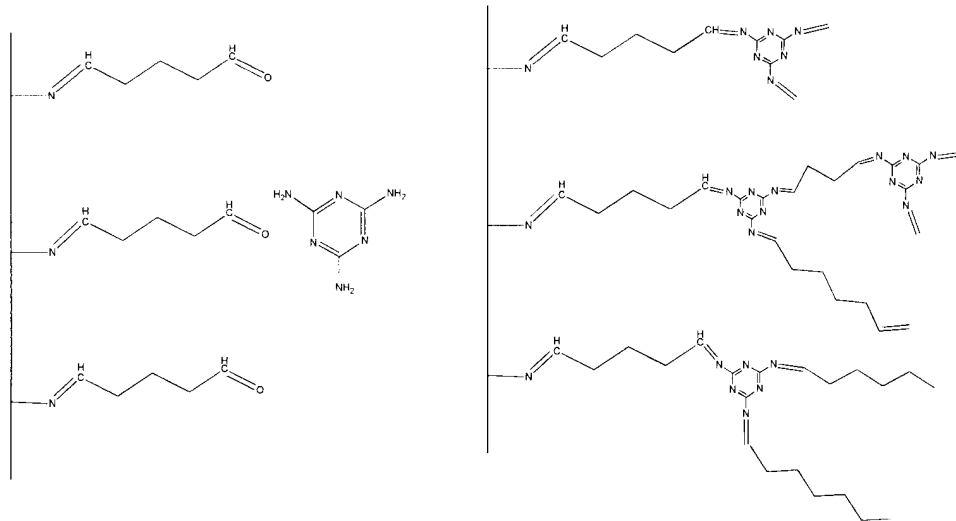


FIG. 5

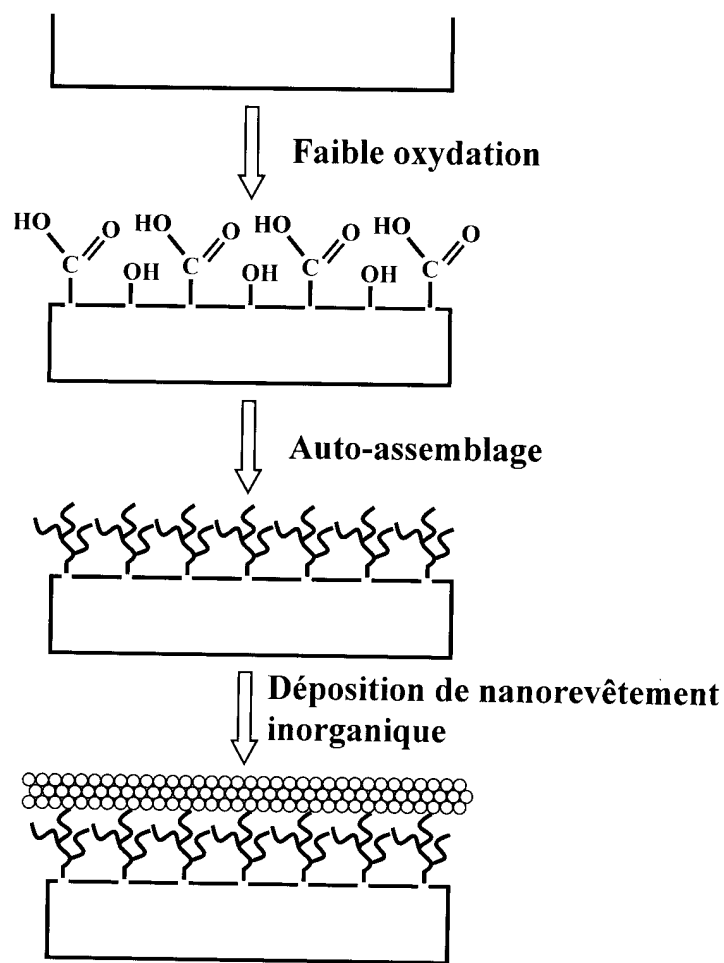


FIG. 6

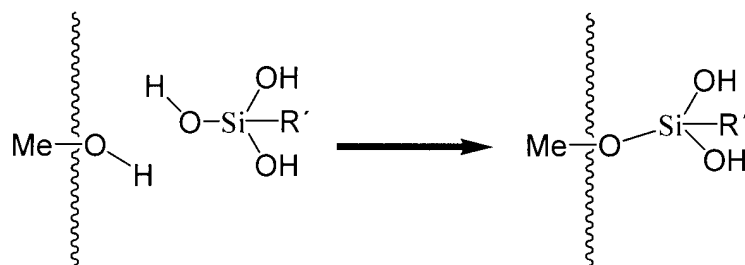
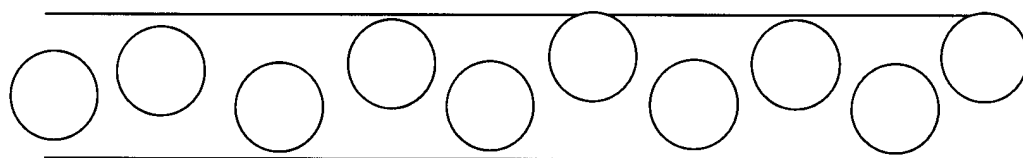


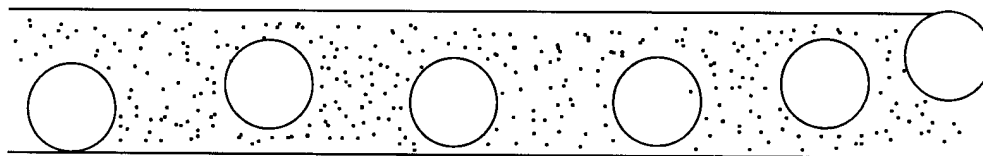
FIG. 7

Microcomposite



SUBSTRAT

Microet nanocomposite



SUBSTRAT

FIG. 8