

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
04 de abril de 2019 (04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional  
WO 2019/063859 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:  
B05D 3/10 (2006.01) B29C 63/48 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2018/070575

(22) Fecha de presentación internacional:  
28 de agosto de 2018 (28.08.2018)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P201731155 28 de septiembre de 2017 (28.09.2017) ES

(71) Solicitante: AVANZARE INNOVACION TENCOLOGICA S.L. [ES/ES]; AV. LENTISCARES 4-6, 26370 NAVARRETE (ES).

(72) Inventores: GOMEZ CORDON, Julio; AV. JORGE VI-GÓN 16 7º IZQ, 26003 LOGROÑO (ES). PEREZ MAR-TINEZ, Javier; TRAVESIA AV. MADRID Nº8 CASA 6, 26140 LARDERO (ES). OTAÑO JIMENEZ, Luis; MADRE DE DIOS 15 1º D, 26004 LOGROÑO (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Declaraciones según la Regla 4.17:**

— sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))

**Publicada:**

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))  
— con información relativa a la incorporación por referencia de partes y/o elementos ausentes (Regla 20.6)

(54) Title: FORMULATION FOR MORDANTING POLYMERIC MATERIALS PRIOR TO COATING SAME

(54) Título: FORMULACIÓN PARA EL MORDENTADO DE MATERIALES POLIMÉRICOS PREVIO AL RECUBRIMIENTO DE LOS MISMO

(57) Abstract: The present invention relates to a novel formulation for treatment baths for mordanting polymers prior to metallisation or coating of the polymer using techniques known and described in the prior art, which are based on the use of salts and/or complexes of the cation Cr(III). The formulation of the present invention consists of a Cr(III) salt and/or complex in which the Cr(III) is coordinated to at least one or more mono-, bi-, tri-, tetra-, penta-, hexadentate or bridging ligands that coordinate to the chromium via the oxygen, sulfur or nitrogen atoms or various such atoms to ligands. Once the polymeric piece has been mordanted using the mordanting formulation described above, metal coating is carried out by applying chemical and electrolytic baths in the case of metal coating, or by the application of paint or another organic coating.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una nueva formulación de baños de tratamiento de mordentado de polímeros previos a la metalización o recubrimiento del polímero por tecnologías conocidas y descritas en el estado de la técnica, que se basan en el empleo de sales y/o complejos del catión Cr (III). La formulación de la presente invención consta de una sal y/o un complejo de Cr(III) en el que el Cr(III) se encuentra coordinado a al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno o varios de estos átomos a ligandos. Una vez mordentada la pieza polimérica con la formulación de Mordentado antes descrita, se procede al recubrimiento metálico mediante la aplicación de baños químicos y electrolíticos en el caso de metalizados, o mediante la aplicación de pintura u otro recubrimiento orgánico.



WO 2019/063859 A1

## DESCRIPCIÓN

### FORMULACIÓN PARA EL MORDENTADO DE MATERIALES POLIMERICOS PREVIO AL RECUBRIMIENTO DE LOS MISMOS

#### 5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a baños de tratamiento de mordentado de polímeros previos a la metalización o recubrimiento del polímero por tecnologías conocidas y descritas en el estado de la técnica, que se basan en el empleo de sales y/o complejos del catión Cr (III).

#### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 En la actualidad, el desarrollo tecnológico y las aplicaciones industriales de los baños de pretratamiento, tratamiento y mordentado de polímeros, principalmente ABS y sus mezclas como ABS-Policarbonato, Poliamida, polipropileno y termoestables, sin o con adición de cargas inorgánicas y otros aditivos en la masa del polímero, se fundamenta en el empleo de baños  
15 acuosos que contienen sales de cromo en estado de oxidación VI. Los baños contienen generalmente ácido sulfúrico y un compuesto de cromo (VI) principalmente ácido crómico, trióxido de cromo o dicromatos en concentración de hasta 400 gr/l

Este proceso de tratamiento superficial o mordentado es el tratamiento clave inicial y a continuación, se aplica un sistema de múltiples capas funcionales de activación, aceleración, deposición de níquel químico, cobre, electrodeposición de cobre, níquel e incluso acabado final  
20 cromado, con sus correspondientes lavados intermedios con lo que se obtiene un plástico metalizado en su superficie.

En el caso de recubrimientos orgánicos o pintados, tras el proceso clave inicial de tratamiento superficial mordentado anteriormente indicado, se recubre o pinta el plástico por alguno de los distintos métodos existentes en la actualidad en el estado de la técnica.

25 Sólo la combinación de un pretratamiento o mordentado adecuado, y unos tratamientos posteriores óptimos proporcionan todos los requisitos clave necesarios para las respectivas aplicaciones requeridas, siendo el tratamiento de mordentado inicial el factor fundamental de todo el proceso.

Las sales de cromo en estado de oxidación VI empleadas en el mordentado se han demostrado  
30 como tóxicas y cancerígenas para el ser humano, lo que ha supuesto un interés en la sustitución del uso de dichas sales de cromo (VI) para cualquier uso de estas sales y específicamente para su empleo en baños de tratamiento y mordentado de polímeros.

Se han propuesto diferentes opciones para la sustitución de baños que contienen sales de Cr(VI) por otros oxidantes químicos, principalmente sales de Mn (VII), Mn(VI) e incluso sales de Mn (III) tanto en medio ácido como en medio básico, como muestran las patentes US8603352 B1, US20130186774.

- 5 No obstante estos sistemas basados en sales de Mn no producen los mismos resultados de adhesión en el metalizado o recubrimiento posterior de las piezas de polímero y necesitan de lavados muy complejos por la necesidad de eliminar los productos de reducción de las sales de Mn, siendo además los baños inestables en el tiempo y de corta duración para aplicaciones industriales.
- 10 Alternativamente se han propuestos sistemas basados en peróxido de hidrogeno como en DE19740431 C1, peróxidos y sales de hierro y/o cobre como en US6559242 B1, complejos aniónicos con ligando cloruro de metales de transición US4568571 A, complejos organometálicos de metales de transición en disolvente orgánico EP0081129 A1, sales de cloruros o nitratos de metales de transición sin empleo de complejos en medio acuoso
- 15 ligeramente ácido US20070099425 A1

- En ningún caso, en la actualidad se ha conseguido obtener resultados aplicables a los requerimientos de adhesión final que demanda el sector de la automoción entre otros y que si se consiguen mediante tratamientos basados en sales de Cr(VI). Recientemente se ha publicado un artículo de revisión sobre este tema: "*Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review* Journal of Materials Science 2016, 51, 3657-3674". Por tanto, existe una
- 20 necesidad en el estado de la técnica de disponer de baños de mordentado eficientes en cuanto a resultados de adhesión de metalizados o recubrimientos de otros tipos sobre el polímero, estabilidad del baño a lo largo del tiempo y del uso, características de seguridad, no toxicidad para las personas y para el medio ambiente, facilidad de recuperación, reciclado o eliminación
- 25 en condiciones ambientalmente apropiadas de dichos baños de tratamiento y libres de Cr (VI).

#### OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es el pretratamiento, tratamiento y/o mordentado de polimeros mediante el empleo de disoluciones acuosas que contienen sales y/o complejos de cromo (III) en medio ácido.

- 30 La invención está basada en el empleo del catión Cr (III) adicionado como una sal y coordinado químicamente con al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno.

El tratamiento se aplica sobre polímeros orgánicos con la finalidad de modificar su superficie tanto desde el punto de vista físico como químico, de forma que sobre la superficie del polímero se pueda realizar un recubrimiento que muestre adherencia o se pueda metalizar mediante tecnologías actualmente descritas en el estado de la técnica.

## 5 DESCRIPCIÓN

El recubrimiento de polímeros por metales mediante baños químicos o bien por recubrimientos orgánicos necesita de un tratamiento previo de mordentado para que la superficie del polímero a recubrir presente una adherencia que cumpla los requisitos de aplicación del producto finalmente obtenido.

- 10 Los polímeros sobre los que se emplea este proceso de tratamiento de mordentado son termoplásticos tales como ABS, mezclas de ABS con otros polímeros como policarbonato, poliamida, PVC, policarbonato, poliésteres, poliacetato, poliolefinas, termoestables como resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas de epoxi vinil éster o elastómeros como gomas SBR, EPDM o elastómeros termoplásticos de los diferentes tipos que existen en el mercado. Los
- 15 polímeros pueden contener distintos tipos de cargas inorgánicas como cuarzo, carbonato de calcio, wollastonita, silicatos, talco y los correspondientes aditivos necesarios para su procesado por extrusión, inyección, moldeo en platos calientes, o las distintas técnicas empleadas para la fabricación de objetos, placas o formas en termoestables o elastómeros.

- El proceso de tratamiento superficial o mordentado de polímeros es un proceso que exige unos
- 20 requerimientos previos, unas composiciones de los baños de tratamiento o mordentado y la acción o tratamiento de estos baños a temperaturas y tiempos controlados.

### Prerrequisitos del proceso de mordentado:

- La superficie del sustrato a tratar inicialmente debe estar libre de contaminantes, grasas, productos corrosivos y otros materiales, por tanto, una preparación adecuada del sustrato de
- 25 base es un requisito recomendable previo del proceso, aunque la misma no es estrictamente necesaria. La preparación previa del sustrato es conocida en el estado de la técnica.

Las composiciones de los baños a emplear en el proceso de mordentado son baños acuosos:

- Los baños se preparan añadiendo sales o complejos de cromo (III) y están fundamentados en el
- 30 empleo de al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno del ligando.

Entre otros, los ligandos posibles a emplear para el cromo en estado de oxidación (III) son formiato, acetato, propanoato, butanoato, benzoato, fenilacetato, fenilpropionato, cianamato,

alquilbenzoatos, piruvato, levulinato, citrato, isocitrato, aconitato, trimelitato, glicinato, valinato, leucinato, treoninato, lisinato, triptofanato, histidinato, fenilalaninato, isoleucinato, argininato, metioninato, alaninato, prolinato, serinato, cisteínato, asparaginato, glutaminato, tirosinato, aspartato, poliaspartato, glutamato, cisteinato, homocisteinato, ornitinato, 5 nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumarato, ftalato, isoftalato, tereftalato, tartrato, itaconato, mesaconato, citraconato, glicolato, lactato, mandelato, salicilato, gluconato, etilenodiamiantetraacetato, nitrilotriacetato, iminodisuccininato, etilenodiaminadisuccinato, metilglicinadiacetato, N,N, diacetatoglutamato, ciclohexilenedinitrilotetraacetato, dietilenotriamainapentaacetato, 10 aminoetiletilenglicoltetraacetato, trietilentetraminahexaacetato, dihidroxietilglicinato, iminodiacetato, oxamato, nitrilotripropionato, etilenodiaminadipropionato, tiodipropionato, ditiodipropionato, aminopropanoato, aminopentanoato, aminohexanoato, 2-aminobenzoato, 3-aminobenzoato, 4-aminobenzoato, 3-ciclohexilamino-propilamina, etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, dimetilaminopropilamine, dietilaminopropilamina, bis(3-aminopropil)- 15 metilamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, poliaminas, 3-(2-aminoetil)amino-propilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, neopentanodiamina, ciclohexanodiamina, hexano-1,6-diamina, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, N-(3-Aminopropil)-imidazol, pirazol, nicianamida, biperidina, fenantrolina o sus 20 mezclas.

Los ligandos empleados preferentemente son formiato, acetato, propionato, glicinato, argininato, aspartato, poliaspartato, glutamato, nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumarato, ftalato, salicilato, tartrato, citrato, glicolato, lactato, gluconato, etilenodiamiantetracetato, nitrilotriacetato, 2- 25 aminobenzoato. Los ligandos empleados más preferentemente son oxalato, propanodionato, butanodionato, maleato, fumarato, ftalato, glicolato, lactato, salicilato, glicinato, glutamato o sus mezclas.

Los complejos de cromo (III) contenidos en el baño se pueden suministrar al baño en forma de complejo de cromo (III) preparado y aislado a partir de los anteriores ligandos, tal y como se 30 indica en la literatura científica, por ejemplo, para complejos de tipo oxalato en "Complex Ions of Chromium. III. Reactions between Hexaquo chromium(III) and Oxalate Ions" Randall E. Hamm, Robert E. Davis J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, pp 3085–3089 (1953)

Los complejos de Cr (III) también se pueden formar in situ en el baño por adición por separado de una sal de cromo (III) y del ligando que va a formar el complejo requerido como se indica por ejemplo para complejos tipo fumarato en la patente US 3.900.689.

En el caso de la formación in situ del complejo de cromo (III), las sales de partida de estos complejos pueden ser sales de anión inorgánico o anión orgánico como: Cloruro, bromuro, 5 perclorato, hidróxido, óxidos, sulfato, sulfito, sulfuro, nitrato, nitrito, fosfato, difosfato, metafosfatos, polifosfatos, borato, silicato, formiato, acetato, benzoato, lactato, metanosulfonato, etanosulfonato, propanosulfonato, butanosulfonato, carboxilatos, alquilfosfatos o sus mezclas. Una vez añadidas estas sales al baño acuoso, a este baño se añade el o los correspondientes ligandos en su forma protonada o en forma de sal de metales alcalinos 10 o alcalinotérreos o forma libre, necesarios para formar el complejo. De este modo se obtiene el complejo de cromo (III) requerido en el baño de mordentado.

Finalmente, también es posible obtener el complejo de Cr(III) necesario en el baño de mordentado por reacción química del ligando a emplear o una forma reducida del ligando a 15 emplear y la adición al baño de un compuesto de Cr (VI) el cual se reduce a complejo en estado de oxidación (III) bien mediante la acción directa del ligando con el que se pretende formar el complejo si este es reductor o bien mediante la adición de un agente reductor distinto al ligando como ácido ascórbico, ascorbatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfuros, nitritos, fosfitos, hipofosfitos, formaldehído sulfoxilatos, ditionitos, oxalatos, carboxilatos de metales alcalinos o 20 alcalinotérreos, hidracina y sus derivados, hidroxilamina, o cualquier otro agente reductor conocido en el estado de la técnica.

La concentración de complejo de Cr(III) presente en el baño puede ser de entre 2 mM y 2 M y más preferentemente entre el 5 mM y 1 M y aún más preferentemente entre el del 0,01 M y 0,4 M.

Los complejos de Cr (III) indicados se emplean en medio acuoso ácido y los ácidos contenidos en el baño de mordentado pueden ser ácido sulfúrico, ácido aminosulfúrico (sulfámico), ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácidos alcanosulfónicos, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos 30 alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos, ácido isetionico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido nítrico, ácido trifluorometasulfónico, ácido trifluoroacético, ácido tetrafluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluorosilícico, ácido fluorhídrico, ácido bórico o sus mezclas. Preferentemente los ácidos presentes en el baño de mordentado

pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquifosfóricos, ácidos dialquifosfóricos o sus mezclas y más preferentemente los ácidos presentes en el baño pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.

La concentración de ácido en el baño de mordentado puede ser de un 10% hasta un 98%, preferentemente entre un 40% y un 95% y más preferentemente entre un 55% y un 92% considerando la totalidad de ácido contenido en porcentaje masa/masa siendo el resto complejos de Cr (III) y agua. Esta totalidad de ácido puede estar formada por la mezcla de dos o más ácidos.

La temperatura de uso del baño de mordentado puede variar entre 10°C y 95°C, más preferiblemente entre 15°C y 80°C y aún más preferiblemente entre 20°C y 75°C. Para lograr las temperaturas de trabajo se calientan o enfrían las cubas de tratamiento hasta mantener la temperatura óptima de trabajo mediante la aplicación de cualquier tecnología apropiada para tal fin.

Las piezas de cualquier forma y dimensión de polímero a tratar por el baño de mordentado, se sumergen en este durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y una hora o preferentemente entre 1 minuto y 45 minutos o más preferentemente entre 2 minutos y 30 minutos.

Tras el proceso de mordentado al que se refiere la presente invención, se realizan las etapas de lavado necesarias con agua, disoluciones acuosas o líquidos orgánicos de características conocidas en el estado actual de la técnica.

Tras el lavado se realizan los procesos necesarios para obtener el recubrimiento metálico mediante baño químico de características requeridas, mediante procesos por vía húmeda.

Alternativamente, tras el lavado se puede proceder o no al secado de las piezas si se va a realizar sobre las piezas tratadas, recubrimientos poliméricos como barnices o pinturas.

## EJEMPLOS

Los sustratos empleados referidos en los siguientes ejemplos son sustratos obtenidos por inyección del polímero termoplástico correspondiente: ABS, ABS-policarbonato, poliamida 6, poliamida 6 con 20% de carga inorgánica wollastonita, polipropileno o polipropileno con carga inorgánica 20% talco.

En el caso de sustratos tipo termoestable, se realiza el curado de los mismos por métodos conocidos en el estado de la técnica y son: resina de poliéster insaturado con 40% de fibra vidrio y resina epoxi con 40% de fibra de vidrio.

5 En todos los casos se realiza un lavado del sustrato previo a su mordentado. El lavado se realiza por inmersión en baño de agua, baño de disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y dos aclarados posteriores por inmersión en dos baños de agua. El lavado previo tiene la finalidad de eliminar la suciedad y la grasa de los sustratos y/o preparar la superficie para el mordentado. Dependiendo del proceso de preparación de las piezas, este lavado puede evitarse

10 El tratamiento de mordentado se realiza con los baños correspondientes que se presentan en siguientes ejemplos.

Tras el proceso de mordentado, se llevan a cabo dos aclarados sucesivos por inmersión en baños de agua.

Una vez mordentado el polímero, se realiza la deposición de níquel químico autocatalítico, también conocido como níquel químico, mediante proceso conocido en el estado de la técnica:

15 Tratamiento por inmersión en baño activador a 25°C durante 2 minutos. Aclarado en baño de agua. Tratamiento en baño acelerador a 25°C durante 2 minutos. Aclarado en baño de agua. Baño de inmersión para metalizado de níquel químico a 29°C durante 8 min. Dos lavados por inmersión en baño de agua.

20 De similar forma, una vez realizado el mordentado y secados los sustratos se realiza el recubrimiento del polímero mediante un recubrimiento de base orgánica o pintura.

#### EJEMPLO 1

Como referencia sobre los resultados obtenidos en el proceso de Mordentado se realiza el mordentado en un baño basado en el empleo de sales de Cr (VI) con la siguiente composición:

25 El baño de mordentado contiene 380 gr/L de ácido crómico y 400 gr/L de ácido sulfúrico concentrado.

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

#### EJEMPLO 2:

30 Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es acetato y que se prepara mediante una disolución de 62% H<sub>2</sub>O; 4% acetato de cromo (III); 34% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 3:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es benzoato y que se prepara mediante una disolución de 40% H<sub>2</sub>O; 3% benzoato de cromo (III); 57% ácido metanosulfónico;

- 5 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 4:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es glicinato y que se prepara mediante una disolución de 21% H<sub>2</sub>O; 2,5% glicinato de cromo (III); 65,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

- 10 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 5:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es aminohexanoato y que se prepara mediante una disolución de 21% H<sub>2</sub>O; 2,2% CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 1,3% ácido aminohexanoico; 36,5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 39% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

- 15 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 6:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es citrato y que se prepara mediante una disolución de 17% H<sub>2</sub>O; 1,2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 2,6% ácido cítrico; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 39,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

- 20 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 7:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es trietilenotetraamina y que se prepara mediante una disolución de 19% H<sub>2</sub>O; 0,8% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 1,1% trietilenotetraamina; 38,4% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 40,7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

- 25 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 8:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es tiodipropionato y que se prepara mediante una disolución de 18,5% H<sub>2</sub>O; 0,7% CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 0,9% ácido tiodipropionico; 38% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se

- 30 introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 9:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilendiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,3% ácido etilendiaminatetraacético; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 10:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilendiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18,3% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,5% sal disódica del ácido etilendiaminatetraacético; 39,2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 11:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilendiaminatetraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,3% ácido etilendiaminatetraacético; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 40°C.

## EJEMPLO 12:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilendiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 1% ácido etilendiaminatetraacético; 35,5% ácido metanosulfónico (del 75% en agua); 43,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 13:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es fumarato y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,3% ácido fumárico; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

## EJEMPLO 14:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es el oxalato compuesto por una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,9% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,6% ácido oxálico H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 40,8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

5 EJEMPLO 15:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es el oxalato compuesto por una disolución de 17,7% H<sub>2</sub>O; 1,2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0,6% ácido oxálico H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (75%); 40,8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 15 minutos a temperatura de 25°C.

10 EJEMPLO 16:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es salicilato y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8% ácido salicílico; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 40,9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

15 EJEMPLO 17:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es salicilato y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8% ácido salicílico; 39,7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 40,9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 60 °C.

20 EJEMPLO 18:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es gluconato y que se prepara mediante una disolución de 18% H<sub>2</sub>O; 0,6% Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; 2% gluconato de sodio; 38% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (del 75% en agua); 41,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

25 Las piezas metalizadas se someten al ensayo de Adherencia mediante el ensayo por corte por enrejado (ISO 2409), que es uno de los métodos comúnmente usado para determinar la adhesión de revestimientos sobre polímeros. Se valora de 0 a 5 el resultado de adhesión, siendo 0 una adhesión excelente y el método de pelado siguiendo la norma DIN 53494.

Los resultados de adhesión de la capa metálica obtenidos tras el mordentado y metalizado de

30 las piezas se exponen en la siguiente tabla:

EJEMPLO BAÑO	POLIMERO	ISO 2409	FUERZA MEDIA POR N/cm
Ejemplo baño 1	ABS	0	8,5
Ejemplo baño 1	ABS-policarbonato	0	4,3
Ejemplo baño 1	Poliamida 6	1	2,2
Ejemplo baño 1	Poliamida 6 con 20% wollastonita	0	3,2
Ejemplo baño 1	Polipropileno	4	0,4
Ejemplo baño 1	Polipropileno carga 20% talco	4	0,6
Ejemplo baño 1	Poliéster insaturado fibra de vidrio	1	2,1
Ejemplo baño 1	Epoxi fibra de vidrio	0	3,1
Ejemplo baño 2	ABS	0	7,4
Ejemplo baño 2	ABS Policarbonato	0	3,8
Ejemplo baño 3	ABS	0	8,1
Ejemplo baño 3	ABS Policarbonato	0	4,2
Ejemplo baño 4	ABS	0	7,9
Ejemplo baño 4	ABS-policarbonato	0	4,4
Ejemplo baño 4	Poliamida 6	2	1,6
Ejemplo baño 4	Poliamida 6 con 20% wollastonita	1	2,5
Ejemplo baño 5	Poliéster insaturado fibra de vidrio	2	1,3
Ejemplo baño 5	Epoxi fibra de vidrio	0	4,7
Ejemplo baño 6	ABS	0	7,3
Ejemplo baño 7	ABS	0	6,9
Ejemplo baño 8	ABS	0	6,6

Ejemplo baño 9	Polipropileno 20% talco	3	0,9
Ejemplo baño 10	Polipropileno 20% talco	3	0,8
Ejemplo baño 11	Polipropileno 20% talco	4	0,6
Ejemplo baño 12	Polipropileno 20% talco	4	0,5
Ejemplo baño 13	ABS	0	8,2
Ejemplo baño 14	ABS	0	8,0
Ejemplo baño 14	ABS Policarbonato	0	4,9
Ejemplo baño 14	Poliamida 6 con 20% wollastonita	0	3,7
Ejemplo baño 14	Polipropileno carga 20% talco	3	1,0
Ejemplo baño 15	ABS	0	7,9
Ejemplo baño 16	ABS	0	7,5
Ejemplo baño 17	ABS	0	7,5
Ejemplo baño 18	ABS	0	7,7

Las piezas recubiertas con pintura o recubrimiento orgánico se preparan tras el tratamiento del baño por secado en corriente de aire a 40°C durante 2 horas y posterior recubrimiento mediante aerógrafo. La pintura empleada es de tipo estándar denominada 100% sólidos basada en diacrilato de trietilenglicol y curado UV que se aplica según recomendaciones del fabricante.

Los resultados de adhesión de la pintura sometida al test ISO2409:

EJEMPLO BAÑO	POLIMERO	ISO 2409
Ejemplo baño 1	Polipropileno 20% talco	3

Ejemplo baño 2	Polipropileno talco	20%	3
Ejemplo baño 3	Polipropileno talco	20%	3
Ejemplo baño 10	Polipropileno talco	20%	3
Ejemplo baño 11	Polipropileno talco	20%	3

**REIVINDICACIONES**

1. El uso de una formulación de mordentado ácido de materiales poliméricos, tanto  
5 termoplásticos, termoestables o elastoméricos, mediante un proceso químico basado en el  
empleo de complejos de coordinación de Cr(III) y cuya finalidad es su posterior metalizado,  
mediante la aplicación de baños químicos, o recubrimiento orgánico. La concentración de ácido  
en el baño de mordentado puede ser de un 10% hasta un 98%.
2. El uso de una formulación de baños de mordentado ácido de materiales poliméricos para  
10 conseguir su posterior metalizado o recubrimiento orgánico según la reivindicación 1 en el que  
el complejo de cromo (III) está basado en el empleo de al menos uno o varios ligandos mono, bi,  
tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno,  
azufre o nitrógeno o varios de estos átomos.
3. El uso de una formulación según la reivindicación 2 en la que los ligandos se encuentran entre  
15 formiato, acetato, propanoato, butanoato, benzoato, fenilacetato, fenilpropionato, cianamato,  
alquilbenzoatos, piruvato, levulinato, citrato, isocitrato, aconitato, trimelitato, glicinato,  
valinato, leucinato, treoninato, lisinato, triptofanato, histidinato, fenilalaninato, isoleucinato,  
argininato, metioninato, alaninato, prolinato, serinato, cisteínato, asparaginato, glutaminato,  
20 tirosinato, aspartato, poliaspartato, glutamato, cisteinato, homocisteinato, ornitinato,  
nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato,  
fumárate, ftalato, isoftálato, tereftalato, tartrato, itaconato, mesaconato, citraconato, glicolato,  
lactato, mandelato, salicilato, gluconato, etilenodiamiantetraacetato, nitrilotriacetato,  
iminodisuccininato, etilenodiaminadisuccinato, metilglicinadiacetato, N,N, diacetatoglutamato,  
25 ciclohexilenedinitrilotetraacetato, dietilenotriamainapentaacetato,  
aminoetiletilenglicoltetraacetato, trietilentetraminahexaacetato, dihidroxietilglicinato,  
iminodiacetato, oxamato, nitrilotripropionato, etilenodiaminadipropionato, tiodipropionato,  
ditiodipropionato, aminopropanoato, aminopentanoato, aminohexanoato, 2-aminobenzoato,  
3-aminobenzoato, 4-aminobenzoato, 3-ciclohexilamino-propilamina, etilenodiamina, 1,3-  
30 diaminopropano, dimetilaminopropilamina, dietilaminopropilamina, bis(3-aminopropil)-  
metilamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, trietilenotetramina,  
tetraetilenopentamina, poliaminas, 3-(2-aminoetil)amino-propilamina, N,N'-bis(3-  
aminopropil)etilenodiamina, neopentanodiamina, ciclohexanodiamina, hexano-1,6-diamina,  
imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metil-  
35 imidazol, N-(3-Aminopropil)-imidazol, pirazol, nicianamida, biperidina, fenantrolina,  
preferentemente: formiato, acetato, propionato, glicinato, argininato, aspartato, poliaspartato,  
glutamato, nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato,

maleato, fumarato, ftalato, salicilato, tartrato, citrato, glicolato, lactato, gluconato, etilenodiamiantetracetato, nitrilotriacetato, 2-aminobenzoato, MAS PREFERENTEMENTE oxalato, propanodionato, butanodionato, maleato, fumarato, ftalato, glicolato, lactato, salicilato, glicinato, glutamato o sus mezclas.

5 4. El uso de una formulación según las reivindicaciones 1 a 3, en la que la concentración del complejo de Cr(III) está comprendida en el rango de 2 mM y 2 M y más preferentemente entre el 5 mM y 1 M y aún más preferentemente entre el del 0,01 M y 0,4 M.

5. El uso de una formulación de mordentado ácido para conseguir el metalizado o recubrimiento orgánico de materiales poliméricos según la reivindicación 1 a 4 en el que los ácidos pueden ser  
10 ácido sulfúrico, ácido aminosulfúrico (sulfámico), ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos, ácido isetionico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido nítrico, ácido trifluorometasulfónico, ácido  
15 trifluoroacético, ácido tetraflurobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluorosilicico, ácido fluorhídrico, ácido bórico o sus mezclas; preferentemente ácido sulfúrico, ácido aminosulfúrico (sulfámico), ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos  
20 monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos o sus mezclas y más preferentemente: ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.

6. El uso de una formulación de mordentado ácido para conseguir el metalizado o recubrimiento de materiales poliméricos según las reivindicaciones 1 a 5 en las que el porcentaje en peso de ácidos está comprendido entre el 20 y el 98% y más preferentemente entre el 40 y el 95% y aún  
25 más preferente entre 55% el 92%.

7. El uso de una formulación según las reivindicaciones 1 a 6, en la que la temperatura de trabajo está comprendida entre 10°C y 95°C, más preferiblemente entre 15°C y 80°C y aún más preferiblemente entre 20°C y 70°C

8. El uso de una formulación según las reivindicaciones 1 a 7, en la que el tiempo de mordentado  
30 está comprendido entre 30 segundos y 1 hora, más preferiblemente entre 1 minuto y 45 minutos y aún más preferiblemente entre 2 minutos y 30 minutos

9. Uso de la formulación de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el recubrimiento orgánico de materiales poliméricos es mediante pintura, barniz o recubrimiento de base orgánica.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2018/070575

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B05D3/10** (2006.01)

**B29C63/48** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**B05D, B29C**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**EPODOC, INVENES, WPI, CAS, GOOGLE ACADEMICO**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3900689 A (DEYRUP ALDEN J) 19/08/1975, abstract; columns 12 and 13; examples; claims 1, 11 and 26	1-9
A	US 2007099425 A1 (SCHILDMANN MARK P ET AL.) 03/05/2007, abstract; columns 1 a 4	1-9
A	US 5962073 A (TIMMER ROGER JAMES) 05/10/1999, column 5; claims	1-9
A	ES 2282278T T3 (COVENTYA) 16/10/2007, pages 1-5	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
**22/11/2018**

Date of mailing of the international search report  
**(27/11/2018)**

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer  
M. Ojanguren Fernández

Telephone No. 91 3498468

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2018/070575

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US3900689 A	19.08.1975	US3787326 A	22.01.1974		
		NL7217380 A	26.06.1973		
		NL7104452 A	05.10.1971		
		JPS5152384 A	08.05.1976		
		JPS4870689 A	25.09.1973		
		JPS5313615B B1	11.05.1978		
		IT1045611 B	10.06.1980		
		GB1414328 A	19.11.1975		
		GB1342910 A	10.01.1974		
		FR2164810 A2	03.08.1973		
		FR2164810 B2	27.08.1976		
		FR2089051 A5	07.01.1972		
		DE2262735 A1	05.07.1973		
		DE2166737 A1	05.06.1975		
		DE2166244 A1	20.06.1973		
		DE2166244 B2	01.12.1977		
		DE2116299 A1	14.10.1971		
		DE2116299 B2	13.07.1978		
		CH566955 A5	30.09.1975		
		CA991650 A	22.06.1976		
		BE793092R R	20.06.1973		
		BE765137 A	01.10.1971		
		ATA1094672 A	15.10.1975		
AT326099B B	15.02.1975				
ATA513473 A	15.02.1975				
AT314049B B	11.03.1974				
AR193554 A1	30.04.1973				
-----	-----	-----	-----		
US2007099425 A1	03.05.2007	ES2332104T T3	26.01.2010		
		US7578947 B2	25.08.2009		
		KR20070045998 A	02.05.2007		
		KR100868138B B1	10.11.2008		
		JP2007119919 A	17.05.2007		
		DE102005051632 A1	10.05.2007 19.02.2009		
		DE102005051632 B4	09.05.2007 16.06.2010		
		CN1958844 A	16.05.2007		
		CN1958844B B	09.07.2008		
		EP1785507 A2	-----		
		EP1785507 A3	27.07.1999		
		-----	-----	-----	-----
		US5962073 A	05.10.1999	US5928727 A	01.03.2001
DE19824139 A1	-----				
-----	-----	-----	-----		
ES2282278T T3	16.10.2007	DE19824139 C2	31.01.2002		
		-----	20.06.2002		
		WO0207902 A2	01.02.2002		
		WO0207902 A3	14.02.2003		
		FR2812307 A1	21.04.2004		
		FR2812307 B1	11.04.2007		
		EP1409157 A2	-----		
		EP1409157 B1	-----		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2018/070575

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
-----	-----	DE60127870T T2	17.01.2008

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2018/070575

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**B05D3/10** (2006.01)

**B29C63/48** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**B05D, B29C**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**EPODOC, INVENES, WPI, CAS, GOOGLE ACADEMICO**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 3900689 A (DEYRUP ALDEN J) 19/08/1975, resumen; columnas 12 y 13; ejemplos; reivindicaciones 1, 11 y 26	1-9
A	US 2007099425 A1 (SCHILDMANN MARK P ET AL.) 03/05/2007, resumen; columnas 1 a 4	1-9
A	US 5962073 A (TIMMER ROGER JAMES) 05/10/1999, columna 5; reivindicaciones	1-9
A	ES 2282278T T3 (COVENTYA) 16/10/2007, páginas 1-5	1-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
**22/11/2018**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**27 de noviembre de 2018 (27/11/2018)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
**OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS**  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
**M. Ojanguren Fernández**  
Nº de teléfono 91 3498468

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2018/070575

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US3900689 A	19.08.1975	US3787326 A NL7217380 A NL7104452 A JPS5152384 A JPS4870689 A JPS5313615B B1 IT1045611 B GB1414328 A GB1342910 A FR2164810 A2 FR2164810 B2 FR2089051 A5 DE2262735 A1 DE2166737 A1 DE2166244 A1 DE2166244 B2 DE2116299 A1 DE2116299 B2 CH566955 A5 CA991650 A BE793092R R BE765137 A ATA1094672 A AT326099B B ATA513473 A AT314049B B AR193554 A1	22.01.1974 26.06.1973 05.10.1971 08.05.1976 25.09.1973 11.05.1978 10.06.1980 19.11.1975 10.01.1974 03.08.1973 27.08.1976 07.01.1972 05.07.1973 05.06.1975 20.06.1973 01.12.1977 14.10.1971 13.07.1978 30.09.1975 22.06.1976 20.06.1973 01.10.1971 15.10.1975 15.02.1975 15.02.1975 11.03.1974 30.04.1973
----- US2007099425 A1	----- 03.05.2007	ES2332104T T3 US7578947 B2 KR20070045998 A KR100868138B B1 JP2007119919 A DE102005051632 A1 DE102005051632 B4 CN1958844 A CN1958844B B EP1785507 A2 EP1785507 A3	26.01.2010 25.08.2009 02.05.2007 10.11.2008 17.05.2007 10.05.2007 19.02.2009 09.05.2007 16.06.2010 16.05.2007 09.07.2008
----- US5962073 A	----- 05.10.1999	EP1785507 A2 EP1785507 A3 US5928727 A DE19824139 A1 DE19824139 C2	----- 27.07.1999 07.01.1999 01.03.2001 -----
----- ES2282278T T3	----- 16.10.2007	DE19824139 A1 DE19824139 C2 WO0207902 A2 WO0207902 A3 FR2812307 A1 FR2812307 B1 EP1409157 A2 EP1409157 B1	----- 31.01.2002 20.06.2002 01.02.2002 14.02.2003 21.04.2004 11.04.2007

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2018/070575

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
-----	-----	DE60127870T T2	17.01.2008