

(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
2 de Febrero de 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/010780 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **B22F 9/00**,
C22C 1/04

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/000343

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de Junio de 2005 (17.06.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200401579 25 de Junio de 2004 (25.06.2004) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE SEVILLA [ES/ES]; OTRI - Universidad de Sevilla, Pabellón de Brasil, Paseo de las Delicias s/n, E-41012 Sevilla (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **MONTES MARTOS, Juan Manuel** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Mecánica, y de los Materiales, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **CINTAS FÍSICO, Jesús** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Mecánica, y de los Materiales, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **GÓMEZ CUEVAS, Francisco de Paula** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Mecánica, y de los Materiales, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla

(ES). **RODRÍGUEZ ORTIZ, José Antonio** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Mecánica, y de los Materiales, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **HERRERA LUQUE, Enrique Juan** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Mecánica, y de los Materiales, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: ULTRAVIOLET-RADIATION-ACTIVATED MECHANICAL POWDER GRINDING

(54) Título: MOLIENDA MECÁNICA DE POLVOS ACTIVADA POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

(57) Abstract: The invention relates to a mechanical powder-grinding process which is activated by ultraviolet radiation and which can be used to improve the characteristics of materials in powder form. When performed in the presence of ultraviolet radiation (UV), the duration of the grinding process can be reduced, thereby generating a saving in terms of cost. In addition, when performed in the presence of gases, liquids and/or other solids, it is possible to produce solid/gas, solid/liquid and/or solid/solid reactions which are difficult to obtain with other methods and, furthermore, at temperatures close to ambient temperature. In this way, the structure of the material can be altered and the properties thereof improved. The inventive process is suitable for use with any type of material, regardless of the metallic or non-metallic nature thereof.

(57) Resumen: La presente invención tiene por objeto la molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta, lo que permite la mejora de las características de materiales en forma de polvo. Concretamente, la realización de moliendas en presencia de radiación ultravioleta (UV) permite acortar la duración de las mismas, con el ahorro económico que esto conlleva. Además, si se realizan en presencia de gases, líquidos y/o de otros sólidos, posibilitan que se lleven a cabo reacciones sólido-gas, sólido-líquido y/o sólido-sólido, difíciles de producir por otros métodos, y más aún a temperaturas cercanas a la ambiente. Esto permite alterar la estructura del material y mejorar sus propiedades. Este proceso puede aplicarse a todo tipo de materiales, independientemente de su carácter metálico o no metálico.

WO 2006/010780 A1

TÍTULO

Molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención tiene por objeto la molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta, lo que permite la mejora de las características de materiales en forma de polvo preparados por molienda. Concretamente, la realización de moliendas en presencia de radiación ultravioleta (UV) permite
10 acortar la duración de las mismas, con el ahorro económico que esto conlleva. Además, si se realizan en presencia de gases, líquidos y/o de otros sólidos, posibilita que se lleven a cabo reacciones sólido-gas, sólido-líquido y/o sólido-sólido, difíciles de producir por otros métodos, y más aún a temperaturas cercanas a la ambiente. Esto permite alterar la estructura del material y mejorar sus
15 propiedades.

Este proceso puede aplicarse a todo tipo de materiales, independientemente de su carácter metálico o no metálico.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20

El aleado mecánico (AM) es, básicamente, una molienda de alta energía que permite obtener polvos compuestos con estructura controlada y extremadamente fina. Fue desarrollado por John S. Benjamin en 1966, con el objeto de combinar el endurecimiento por precipitación de la fase γ' en las superaleaciones base níquel, y el producido por dispersión de óxidos (BENJAMIN, J.S. "Dispersion strengthened
25 superalloys by mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 1(10); 2943-2951, (1970)).

El AM puede, en principio, ser aplicado a una gran variedad de metales, o mezclas
30 de metales, y partículas no metálicas. A su vez, debido a que el aleado mecánico es un proceso en estado sólido, que no precisa de la fusión de los materiales, puede ser empleado para producir aleaciones a partir de componentes inmiscibles en estado líquido o con amplia diferencia entre sus puntos de fusión.

Durante el aleado mecánico, las partículas de polvo son sometidas a procesos
35 repetitivos de deformación, fractura y soldadura. Con la fractura del material se crean superficies frescas que pueden reaccionar con la atmósfera de molienda o

con otros materiales presentes en el interior de la vasija. La posterior soldadura de las partículas a través de estas superficies permite cambiar la composición química del material. Por ejemplo, en el caso de la molienda de polvos de base aluminio, esto origina que las películas de óxido (alúmina) que recubren la superficie de las partículas sean fragmentadas e incorporadas al interior de cada una de ellas.

Para prevenir la excesiva soldadura de los polvos, y establecer un equilibrio dinámico entre los procesos de fractura y soldadura, se suele adicionar un lubricante, también denominado *agente controlador del proceso* (ACP). Siguiendo con el ejemplo de la molienda de polvos de base aluminio, y al igual que ocurre con la alúmina, este aditivo es incorporado hacia el interior de las partículas de polvo, lo que supone, dado el carácter generalmente orgánico de este ACP, la inclusión de carbono y oxígeno en el material. De este modo, durante el calentamiento posterior a la molienda, se originan partículas compuestas de base aluminio con dispersoides submicroscópicos, de óxido de aluminio y carburo de aluminio, homogéneamente distribuidos en la matriz.

Para que el proceso de aleación mecánica se realice de manera efectiva (se produzca la modificación química y microestructural del material), es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Son numerosos los factores que afectan al proceso, entre los que se pueden destacar el tipo de molino, atmósfera, velocidad de giro del rotor, porcentaje de agente controlador del proceso, tamaño y densidad de las bolas, relación de masas bolas/polvo y carga de alimentación. Los anteriores factores determinan el tiempo necesario para completar la molienda [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Anomalous combustion effects during mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 22; 3019-3024, (1991); ZHANG, H. and LIU, X. "Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanism of molybdenum disilicide by mechanical alloying" Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 19; 203-208, (2001)] provocar reacciones (SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Anomalous combustion effects during mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 22; 3019-3024, (1991) o modificar los tiempos de reacción, alterar el grado de deformación del material [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "On the kinetics of mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 23; 1285-1290, (1992); SCHAFFER, G.B. and FORRESTER, J.S. "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying" J. Mat. Sci., 32; 3157-3162, (1997)], la tasa de engrosamiento de los polvos (RYU, H.J.; HONG, S.H.

and BAEK, W.H. "Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy" J. Mater. Process. Technol., 63; 292-297, (1997). y la amorfización de intermetálicos (SAJI, S.; NEISHI, Y.; ARAKI, H.; MINAMINO, Y. and YAMANE, T. "Amorphization promoted by mechanical alloying of aluminum-rich Al-Ti-Fe mixed
5 powders" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 26 (5); 1305-1307, (1995), entre otros efectos.

De entre las múltiples aplicaciones del aleado mecánico, merece destacarse su empleo para originar, mediante mecano-síntesis, la formación de segundas fases, o, por ejemplo, reducir óxidos, cloruros y sulfuros. El uso del aleado mecánico
10 como herramienta para producir la síntesis mecanoquímica de materiales data del año 1989 [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Combustion synthesis by mechanical alloying" Scr. Metall. Mater., 23 (6); 835-838, (1989); McCORMICK, P.G.; WHARTON, V.N. and SCHAFFER, G.B. "Physical chemistry of powder metals production and processing" ed. Small WM, Warrendale, TMS, (1989)].
15 Desde entonces, y a causa de las propiedades únicas de los materiales desarrollados, el binomio AM-mecano-síntesis está acaparando la atención de numerosos investigadores.

No obstante, en multitud de ocasiones, la energía que se puede conseguir alterando las variables de molienda anteriormente mencionadas es insuficiente
20 para producir reacciones. Esto es principalmente crítico en el caso de moliendas en presencia de gases, donde es más complicado ocasionar la descomposición del gas y la posterior incorporación de sus componentes elementales al polvo. La importancia del uso de atmósferas de gases durante la molienda radica en que, si la energía es suficiente, se consigue la integración de átomos de los elementos
25 químicos que conforman el gas en el interior de la estructura cristalina del polvo que se está moliendo, formándose soluciones sólidas sobresaturadas. Posteriormente, para obtener piezas con este polvo molido, es necesario someterlo a un procesado que incluye necesariamente una o varias etapas en caliente. Durante este calentamiento, y a partir de la solución sólida formada, se
30 origina la formación de dispersoides que endurecen considerablemente al material (HERRERA, E.J; CINTAS, J. and RODRIGUEZ, J.A. "Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno" Solicitud de Patente P2003-01963, 8 Agosto 2003.

35 Recientemente, para solventar el problema de la falta de energía durante la molienda, se ha propuesto activar la atmósfera provocando descargas eléctricas

(CALKA, A and WEXLER, D. "Mechanical milling assisted by electrical discharge" Nature, 419 (2002). Esto resulta en una rápida fragmentación de las partículas de polvo, que se cree asociada a la vaporización o fusión local del material. La cual, a su vez, está relacionada con el calentamiento del mismo por efecto Joule y con las tensiones causadas por la molienda y por las variaciones locales de temperatura (CALKA, A; WEXLER, D "Mechanical milling assisted by electrical discharge" Nature, 419; 147-151, (2002).

En la actualidad, el uso de radiación ultravioleta está muy extendido, y es fundamentalmente empleada para purificar agua [(ANDERSON JEFFREY, J "Water purifier using ultraviolet radiation" Patent US2004004044, (2002); ANDERSON JAMES, L "Ultraviolet water treatment apparatus" Patent US2003218136, (2002)], esterilización de instrumental [(CORN PRODUCTS "Ultra-violet sterilization apparatus" Patent GB859754, (1957); HWANG KYOOCHON "Sterilizer using ultraviolet light" Patent WO03094691, (2003)] y curado de polímeros [(SCHEFFER HERBERT, D "Ultraviolet curing lamp device" Patent US4563589, (1984); GILBERTI JOSEPH, J "Ultraviolet light curing apparatus" Patent US6397491, (2000)]. También se han desarrollado nuevos usos como la fabricación de semiconductores (LI YICHENG; SHAO SHOU-QUIAN "Ultraviolet ray assisted processing device for semiconductor processing" Patent EP1381078, (2002). Sin embargo, no se tiene constancia de su uso como activador de reacciones durante la molienda de material.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Una de las principales ventajas del empleo del aleado mecánico para la mecanosíntesis de materiales es que se puede provocar, a temperaturas cercanas a la ambiente, el inicio de reacciones que en condiciones normales requieren de altas temperaturas para producirse. Este fenómeno parece estar promovido por el contacto íntimo de los reactivos que se produce durante la molienda, la generación de superficies químicamente muy activas, el aumento de la superficie total de contacto como consecuencia de la fractura de las partículas de polvo, así como la alta densidad de defectos y el refinamiento estructural derivado del proceso de aleado mecánico.

En este sentido, la aplicación, simultánea al proceso de molienda, de luz ultravioleta (UV) en el interior de la vasija puede intensificar aún más la reactividad del polvo, al tiempo que, si se emplean la frecuencia y potencia lumínicas

adecuadas, puede provocar la disociación de las moléculas de los gases que forman la atmósfera de molienda. La disociación de gases, como, por ejemplo, nitrógeno (N_2) o metano (CH_4), unida a la mayor reactividad de las superficies del propio polvo favorecería notablemente la formación de soluciones sólidas sobresaturadas y de compuestos, que en muchos casos no pueden obtenerse a temperaturas cercanas a la ambiente. La aceleración de dichos procesos, además, puede derivarse en una atractiva reducción del tiempo de molienda y en la reducción de costes del proceso que de ello se deriva. Asimismo, es interesante remarcar que gases como el metano (o el nitrógeno) son una *fente* muy barata de carbono (nitrógeno) para obtener materiales compuestos reforzados por dispersión de carburos (o nitruros). Fases refractarias de estos tipos que, gracias al proceso de molienda, son de escala nanométrica y están bien distribuidas en la matriz del material, permiten mejorar notablemente su comportamiento mecánico a temperaturas elevadas. No debe restringirse el empleo de radiación ultravioleta a la molienda de polvos en presencia de gases, sino que puede utilizarse en moliendas criogénicas (cryomilling) para activar sustancias en estado líquido, como por ejemplo $N_{2(l)}$.

Por otra parte, el empleo de radiación ultravioleta como fuente extra de energía durante la molienda, tiene varias ventajas frente a la activación por descargas eléctricas. En primer lugar, no es necesario emplear molinos con vasijas y/o bolas conductoras, que en muchas ocasiones presentan graves problemas de contaminación del polvo durante la molienda. Además, es un proceso limpio, que no deja ningún tipo de residuo de combustión, y del que es posible regular su potencia con gran precisión. A todo esto debe unirse que, la adaptación de los equipos de molienda para poder hacer uso de esta técnica no requiere, en la mayor parte de los casos, realizar modificación alguna en los mismos.

Aunque en las experiencias realizadas en nuestro laboratorio, la luz ultravioleta se ha aplicado directamente en el interior de la vasija de molienda (activación *in situ*), también es posible realizar la activación de la atmósfera en un pulmón externo a la vasija (activación *ex situ*). Un sistema de recirculación conduciría el gas activado hacia el interior de la vasija, y viceversa. Dicho pulmón podría aprovecharse también para aplicar descargas eléctricas que colaborarían en la activación de la atmósfera.

La presente invención tiene por objeto la molienda de alta energía usando molinos de tipo *attritor*, con polvo de aluminio elemental en atmósferas de vacío,

6

- aire confinado y metano, y con aplicación, *in situ*, de radiación ultravioleta (UV). En todos los casos se ha observado una mejora en las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas a partir de los polvos resultantes de las moliendas. A este procedimiento de molienda de polvos, en presencia o no de gases, y con
- 5 aplicación simultánea de radiación ultravioleta (dentro de la propia vasija o en pulmón externo con recirculación de la atmósfera) se le ha denominado **fotomecanosíntesis**.

UN EJEMPLO DE REALIZACIÓN PRÁCTICA

10

En un molino de alta energía, se introduce el polvo de aluminio junto con un 3% de cera EBS. Este lubricante hace la función de agente controlador del proceso de molienda.

- Tras extraer el aire del interior del molino, mediante un equipo de vacío, la
- 15 vasija de molienda es llenada con CH₄ gaseoso.

Se conecta el generador de ultravioleta empleado, de modo que la frecuencia de la radiación sea suficientemente energética para escindir la molécula de CH₄. La radiación UV es canalizada hacia el interior de la vasija de molienda, y tras ello, se inicia la molienda del polvo de aluminio.

- 20 La molienda puede llevarse a cabo en cualquier tipo de molino, siendo aconsejable que sea de alta energía y que las paredes de la vasija sean reflectantes. En el caso de realizarla en un molino tipo *attritor* vertical, podrían emplearse las condiciones operativas indicadas en la

- 25 Tabla 1. Cualquier cambio en alguna o algunas de estas variables operativas, afectará al resto de variables. De modo que, por ejemplo, si el rotor se hace girar a 300 rpm en lugar de a 500 rpm, el tiempo de molienda deberá ser superior a 5 horas. La características mecánicas del polvo obtenido pueden modificarse cambiando el porcentaje de cera EBS y la frecuencia de la radiación
- 30 UV empleadas.

- El polvo molido, que es un polvo compuesto cerámico-metálico de base aluminio, se consolida mediante prensado uniaxial en frío, a 850 MPa, y sinterización, en vacío, a 650 °C durante 1 hora. No obstante, puede emplearse cualquier otro método de consolidación en caliente, tal como prensado y extrusión,
- 35 prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

Tabla 1. Condiciones de molienda.

Tipo de molino	Atritor vertical
Razón de carga = masa bolas/masa polvo	50:1
Bolas empleadas	Acero de cojinetes
Velocidad del rotor	500 rpm
Refrigeración	Agua a 28 °C
Tiempo de molienda	5 h

5

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo mediante molienda en un molino de alta energía, caracterizado porque la molienda se realiza con aplicación de radiación ultravioleta en el interior de la vasija de molienda.
- 10 2. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según la reivindicación 1, caracterizado porque la molienda se realiza en un molino de alta energía.
- 15 3. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la molienda se añade, además, un agente controlador del proceso, como por ejemplo la cera EBS (etilen-bis-estearamida).
- 20 4. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la molienda se realiza en presencia de gases (atmósfera de molienda).
- 25 5. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la activación de la atmósfera de molienda se realiza en un pulmón externo y no en la propia vasija de molienda. Un sistema de recirculación conduce la atmósfera activada desde el pulmón al interior de la vasija, y viceversa.
- 30 6. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque se aplican descargas eléctricas para contribuir a la activación de la atmósfera de molienda.
- 35 7. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la molienda se realiza en presencia de sustancias en estado líquido (a cualquier temperatura, incluso criogénicas).

9

8. Material en forma de polvo, caracterizado porque se obtiene con el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-7.

5

9. Piezas fabricadas a partir de los polvos obtenidos en la reivindicación 8, mediante procesos de conformación en caliente, tal como prensado en frío y sinterización, prensado y extrusión en caliente, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ B22F9/00 C22C1/04

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)

IPC⁷ B22F9, C22C1

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)

CIBEPAT, EPODOC, SCIRUS, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ARCHIE P. SMITH et al. "On the similarity of macromolecular responses to high-energy processes: mechanical milling vs. irradiation". Polymer Degradation and Stability, June 2001 , Vol 72, pages 519 - 524	1-4, 6-9
Y	A. CALKA and D. WEXLER " Mechanical milling assisted by electrical discharge". Nature, 12 September 2002 , vol 419, pages 147-151	1-4, 6-9
Y	US 3740210 A (M.J. BOMFORD and J. STANWOOD BENJAMIN)19.06.1973 "the whole document"	1-4, 6-9
A	US 3816080 A (BOMFORD et al.)11.06.1974 "the whole document"	2-4, 7-9
A	US 3591362 A (J. S. BENJAMIN) 06.07.1971 "the whole document"	2, 4, 7

☐ 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 such 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

17 October 2005 (17.10.05)

Date of mailing of the international search report

3 November 2005 (03.11.05)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2005/000343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3740210 A	19.06.1973	IE 36556 B	08.12.1976
		IE 36556 L	06.01.1973
		BE 785949 A	08.01.1973
		NL 7209385 A	09.01.1973
		NL 153603 B	15.06.1977
		DE 2232884 A	25.01.1973
		LU 65670 A	26.01.1973
		FR 2145282 A	16.02.1973
		AU 4422772 A	10.01.1974
		IT 965890 B	11.02.1974
		US 3816080 A	11.06.1974
		AT 320296 B	10.02.1975
		CA 964894 A	25.03.1975
		GB 1390857 A	16.04.1975
		AU 463535 B	31.07.1975
		SE 390642 B	03.01.1977
		NO 140258 B	23.04.1979
		NO 140258 C	01.08.1979
		JP 55042126 B	29.10.1980
US 3816080 A	11.06.1974	IE 36556 B	08.12.1976
		IE 36556 L	06.01.1973
		BE 785949 A	08.01.1973
		NL 7209385 A	09.01.1973
		NL 153603 B	15.06.1977
		DE 2232884 A	25.01.1973
		LU 65670 A	26.01.1973
		FR 2145282 A	16.02.1973
		US 3740210 A	19.06.1973
		AU 4422772 A	10.01.1974
		IT 965890 B	11.02.1974
		AT 320296 B	10.02.1975
		CA 964894 A	25.03.1975
		GB 1390857 A	16.04.1975
		AU 463535 B	31.07.1975
		SE 390642 B	03.01.1977
		NO 140258 B	23.04.1979
		NO 140258 C	01.08.1979
		JP 55042126 B	29.10.1980
US 3591362 A	06.07.1971	BE 729149 A	28.08.1969
		NL 6903178 A	03.09.1969
		NL 151648 B	15.12.1976
		FR 2003056 A	07.11.1969
		DE 1909781 A	19.02.1970
		CH 511081 A	15.08.1971
		GB 1265343 A	01.03.1972
		AT 305658 B	12.03.1973
		US 3723092 A	27.03.1973
		US 3728088 A	17.04.1973

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 2005/000343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 3738817 A	12.06.1973
		US 3776704 A	04.12.1973
		US 3785801 A	15.01.1974
		JP 50037631 B	03.12.1975
		SE 414881 B	25.08.1980
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2005/000343

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ B22F9/00 C22C1/04

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

CIP⁷ B22F9, C22C1

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)

CIBEPAT, EPODOC, SCIRUS, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
Y	ARCHIE P. SMITH et al. "On the similarity of macromolecular responses to high-energy processes: mechanical milling vs. irradiation". Polymer Degradation and Stability, junio 2001, Vol 72, páginas 519 - 524	1-4, 6-9
Y	A. CALKA and D. WEXLER " Mechanical milling assisted by electrical discharge". Nature, 12 septiembre 2002, vol 419, páginas 147-151	1-4, 6-9
Y	US 3740210 A (M.J. BOMFORD and J. STANWOOD BENJAMIN) 19.06.1973 *todo el documento*	1-4, 6-9
A	US 3816080 A (BOMFORD et al.) 11.06.1974 *todo el documento*	2-4, 7-9
A	US 3591362 A (J. S. BENJAMIN) 06.07.1971 *todo el documento*	2, 4, 7

☐ 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.

17. Octubre. 2005 (17.10.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

03 NOV 2005

03.11.2005

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

N° de teléfono + 34 91 3495492

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2005/000343

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 3740210 A	19.06.1973	IE 36556 B	08.12.1976
		IE 36556 L	06.01.1973
		BE 785949 A	08.01.1973
		NL 7209385 A	09.01.1973
		NL 153603 B	15.06.1977
		DE 2232884 A	25.01.1973
		LU 65670 A	26.01.1973
		FR 2145282 A	16.02.1973
		AU 4422772 A	10.01.1974
		IT 965890 B	11.02.1974
		US 3816080 A	11.06.1974
		AT 320296 B	10.02.1975
		CA 964894 A	25.03.1975
		GB 1390857 A	16.04.1975
		AU 463535 B	31.07.1975
		SE 390642 B	03.01.1977
		NO 140258 B	23.04.1979
		NO 140258 C	01.08.1979
		JP 55042126 B	29.10.1980
US 3816080 A	11.06.1974	IE 36556 B	08.12.1976
		IE 36556 L	06.01.1973
		BE 785949 A	08.01.1973
		NL 7209385 A	09.01.1973
		NL 153603 B	15.06.1977
		DE 2232884 A	25.01.1973
		LU 65670 A	26.01.1973
		FR 2145282 A	16.02.1973
		US 3740210 A	19.06.1973
		AU 4422772 A	10.01.1974
		IT 965890 B	11.02.1974
		AT 320296 B	10.02.1975
		CA 964894 A	25.03.1975
		GB 1390857 A	16.04.1975
		AU 463535 B	31.07.1975
		SE 390642 B	03.01.1977
		NO 140258 B	23.04.1979
		NO 140258 C	01.08.1979
		JP 55042126 B	29.10.1980
US 3591362 A	06.07.1971	BE 729149 A	28.08.1969
		NL 6903178 A	03.09.1969
		NL 151648 B	15.12.1976
		FR 2003056 A	07.11.1969
		DE 1909781 A	19.02.1970
		CH 511081 A	15.08.1971
		GB 1265343 A	01.03.1972
		AT 305658 B	12.03.1973
		US 3723092 A	27.03.1973
		US 3728088 A	17.04.1973

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2005/000343

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
		US 3738817 A	12.06.1973
		US 3776704 A	04.12.1973
		US 3785801 A	15.01.1974
		JP 50037631 B	03.12.1975
		SE 414881 B	25.08.1980