(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
5 de febrero de 2015 (05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/015030 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 35/48 (2006.01) *A61K 6/02* (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070604

(22) Fecha de presentación internacional:
25 de julio de 2014 (25.07.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201331191 31 de julio de 2013 (31.07.2013) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **DÍAZ RODRIGUEZ, Luís Antonio**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), Parque Tecnológico de Asturias (Edificio Fundación ITMA), E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **TORRECILLAS SAN MILLÁN, Ramón**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), Parque Tecnológico de Asturias (Edificio Fundación ITMA), E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **MOYA CORRAL, José Serafín**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES). **FERNANDEZ VALDES, Adolfo**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), Parque Tecnológico de Asturias (Edificio Fundación ITMA), E-33428 Llanera (Asturias) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIAL HAVING GEMOLOGICAL PROPERTIES

(54) Título : MATERIAL COMPUESTO NANOESTRUCTURADO CON PROPIEDADES GEMOLÓGICAS

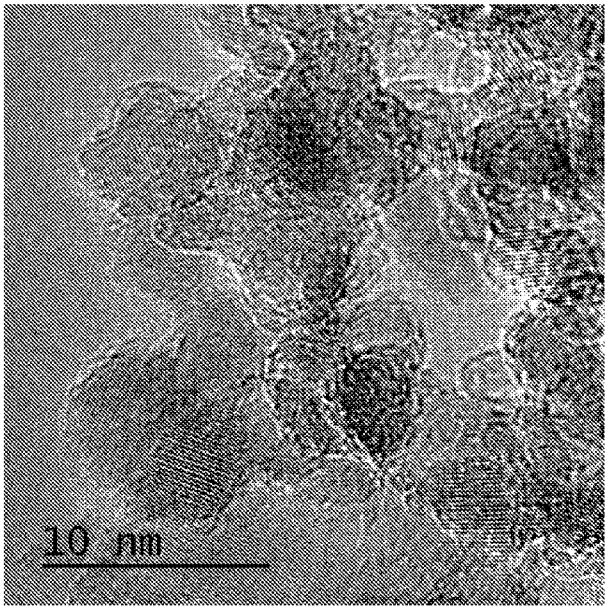


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a nanostructured composite material which includes at least zirconia and diamond nanoparticles and has a colour within the CIE L*a*b* colour space corresponding to L* index values of 40 to 98. The invention likewise relates to a method for obtaining said composite material.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circona y nanoparticulas de diamante y presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE L*a*b* correspondiente a valores del índice L* comprendidos entre 40 y 98. Es asimismo objeto de la invención el procedimiento para la obtención de dicho material compuesto.

WO 2015/015030 A1

(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, 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).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

MATERIAL COMPUESTO NANOESTRUCTURADO CON PROPIEDADES GEMOLÓGICAS

DESCRIPCIÓN

Sector de la técnica

La presente invención se incluye en el campo de los materiales compuestos, en concreto en el campo de los materiales cerámicos que contienen nanopartículas de diamante.

Estado de la técnica

Las excelentes propiedades mecánicas de la circona junto con su buena estabilidad química y biocompatibilidad [L. Sedel et al., Ann NY Acad Sci., 523 234–256 (1988)], han promovido su uso en muchas aplicaciones.

La circona puede presentar tonalidades de color que pueden ir desde el blanco hasta el marfil en función del tipo de atmósfera en el que se realice la sinterización y el tipo de estabilizante utilizado. Esta limitación, en los colores, hace que la aplicación de la circona, en campos como el sector dental, joyería o decoración donde las propiedades estéticas tienen una importancia fundamental, esté restringida.

Para lograr materiales cerámicos de circona con distintas coloraciones tradicionalmente se han empleado técnicas como la inmersión de las piezas presinterizadas en disoluciones de sales de diferentes elementos metálicos [Patente US6709694] o la adición de iones metálicos en forma de polvo [B. Cales. Bioceramics, 11 (1998)]. En particular, es conocido el uso de grafito mediante inmersión [Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 46, No. 4, pp. 379~384, (2009)] así como el empleo como agentes dopantes de diferentes óxidos para conseguir materiales de circona con color negro [Journal of the American Ceramic Society, Volume 71, Issue 11, pages C479–C480 (1988)] [Patente WO2009119495]. Sin embargo, estos métodos presentan como principal problema la generación de defectos en el material resultante con el consiguiente empeoramiento de sus propiedades mecánicas.

Descripción de la invención

En la presente invención se entiende por materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades:

- Están formados por 2 o más componentes indistinguibles físicamente y no separables mecánicamente a simple vista;
- Presentan varias fases minerales distintas, completamente insolubles y separadas entre sí;
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia);

El término nanoestructurado se refiere a una estructura con un tamaño intermedio inferior a 100 nanómetros. Asimismo el término nanopartícula se refiere a una partícula con tamaño inferior a 100 nanómetros.

Los materiales objeto de la invención resuelven las limitaciones de los materiales cerámicos nanoestructurados conocidos basados en circona al permitir obtener tonalidades grisáceas sin deteriorar las propiedades mecánicas de dichos materiales (resistencia a flexión, tenacidad y dureza). Esta combinación de efectos, entre otros, se consigue mediante la introducción de pequeñas cantidades de nanopartículas de diamante.

Un primer aspecto de la presente invención, en adelante material de la invención, se refiere a un material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circona y nanoparticulas de diamante y que presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE L*a*b* correspondiente a valores del índice L* comprendidos entre 40 y 98.

De forma preferente el material de la invención comprende circona y alúmina

El material de la invención presenta una resistencia a flexión superior a 643MPa y una tenacidad superior a 4,8MPa.

En una realización preferente, el material de la invención presenta una tenacidad

superior a 6,85MPa.

Para lograr una coloración correspondiente con un valor de L* entre 40 y 98 se ha determinado que es necesario que el material compuesto nanoestructurado posea un contenido de nanopartículas de diamante inferior o igual al 5% en volumen. Un contenido superior al 5% no aporta cambios en el valor del índice L* mientras que por otro lado incrementa el coste de producción y una disminución de las propiedades mecánicas.

En una realización preferente el material de la invención está constituido por nanoparticulas de diamante de con un tamaño inferior a 10nm.

Un modo particular de obtener los materiales de la invención, en adelante procedimiento de la invención, comprende las siguientes etapas:

a) dispersión del polvo de nanodiamante en alcohol

b) introducción de la disolución resultante de a) en un baño de ultrasonidos

c) mezcla del polvo de circona y polvo de nanodiamante en molino de atrición

d) sinterización en horno de descarga de plasma

De forma preferente el medio alcohólico empleado en la etapa a) del procedimiento de la invención es propanol.

Los materiales objeto de la invención tienen preferentemente aplicación en productos de joyería, componentes dentales o decoración.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de nanodiamante empleadas en los ejemplos de realización.

Figura 2.- Imagen de microscopía electrónica de barrido FE-SEM de la composición de nanocompuesto 3YTZP-alumina y 5% vol. nanodiamante

Ejemplos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención.

Ejemplo 1

Se preparó un material compuesto formado por circona 3YTZP y un contenido del 0,1% vol. de nanodiamante.

Se emplearon las siguientes materias primas:

a) Circona TZ-3Y-E (Tosoh, Japón) con un tamaño medio de grano inferior a 50 nm
b) Nanodiamante de tipo UDA-S (Secna, Rusia) con un tamaño medio de grano de 10 nm.
c) 2-propanol 99% (Panreac, España).

Se introdujo la cantidad necesaria en peso en gramos de nanodiamante, considerando la densidad teórica del material de 2,3 gr/cm^3, en un medio un medio alcohólico, en este caso propanol, y se introdujo posteriormente en un baño de ultrasonidos para dispersar el polvo. Posteriormente se mezcló dicho polvo con 50 g de circona (densidad: 6,08 gr/cm^3) para tener la proporción 99,99% de circona y 0,1% de nanodiamante ambas en volumen, en un molino de atrición con bolas de circona.

El polvo obtenido fue sinterizado en horno de descarga de plasma (SPS) a una temperatura de 1500ºC y una presión de 100 MPa durante 3 minutos.

La densidad del material fue medida siguiendo el método Arquímedes, resultando

ser del 99,9% de la teórica del material. Para la caracterización mecánica de la muestra se realizaron ensayos de tenacidad a la fractura, resistencia a flexión y microdureza. Los ensayos de resistencia a flexión y tenacidad se llevaron a cabo en una máquina de ensayos Instron 8562 obteniéndose un valor de resistencia a flexión en tres puntos de 1050 MPa y una tenacidad (KIC) de 5,98 $MPa.m^{1/2}$. Este último se realizó siguiendo el procedimiento descrito en ASTM C1421.

El ensayo de dureza se realizó mediante un indentador vickers aplicando una carga de 200 g durante 10 segundos. El resultado fue una dureza media de 12,2 GPa.

La medida del color de la muestra se realizó mediante un espectrofotómetro (modelo Konica Minolta CM-700d). El valor del índice L* obtenido fue de 53,9.

Ejemplo 2

Se procedió a la fabricación de diferentes materiales de circona con nanodiamante variando el contenido de nanodiamante utilizado. Las condiciones fueron las mismas que las descritas en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla I.

Tabla I.- Relación de colores y propiedades mecánicas obtenidas en el material compuesto nanoestructurado de circona en función de la concentración de nanopartículas de diamante.

% Nanoparticulas de diamante en volumen	L*	Resistencia a flexión (MPa)	Tenacidad ($MPa.m^{1/2}$)	Dureza (GPa)
0	98	1100	6,1	13
0,1	53,9	1050	5,98	12,2
0,3	47	1300	6,2	12,5
1	42	1135	5,45	11,9
3	41,05	1150	5	11,7
5	40,9	685	4,8	11,56

Ejemplo 3

Se preparó un material compuesto formado por 3YTZP-alumina y un contenido del 0,1% vol. Nanodiamante.

Se emplearon las siguientes materias primas:

a) Circona TZ-3Y-E (Tosoh, Japón) con un tamaño medio de grano inferior a 50 nm
b) Alúmina TM-DAR α-Al2O3 (Taimei Chemicals Co., Japan) con un tamaño medio de grano de 150 nm
c) Nanodiamante de tipo UDA-S (Secna, Rusia) con un tamaño medio de grano de 10 nm.
d) Cloruro de aluminio (Sigma-Aldrich, España)
e) Isopropóxido de circonio (70% solution in 1-propanol) (Sigma-Aldrich, España)
f) Etanol absoluto 99,97% (Panreac, España).
g) 2-propanol 99% (Panreac, España).

Se prepara una disolución de 50 g de circona (densidad: 6,08 gr/cm3) en etanol absoluto bajo agitación magnética. Seguidamente se pusieron 7,50 g de $AlCl_3$ fueron puestos a continuación en etanol absoluto con agitación magnética para provocar la completa disolución del polvo añadido y el desprendimiento de los vapores ácidos. Una vez que se ha producido la completa disolución del polvo en el alcohol, se comienza a añadir esta disolución gota a gota sobre la suspensión de los 50 g de circona.

Posteriormente se procede al secado de la suspensión por debajo de 70 ºC. Cuando el material está prácticamente seco, se introduce en una estufa de laboratorio a 70 ºC durante 24 h, intentando disgregar manualmente los grumos producidos, y pasado ese tiempo se procede a secar durante otras 24 h a 120 ºC dicho polvo. Cuando este está completamente seco, se procede a la destrucción de los aglomerados y molturación en un molino de bolas de circona de tipo planetario hasta conseguir el tamizado del material por debajo de la abertura de malla inferior a los 63 µm y se introduce el material en un horno de a la temperatura de 900 ºC durante 2 h (rampa de subida de 10ºC/min) para favorecer la cristalización de las

nanopartículas de γ-alúmina sobre los granos de circona. Sobre el polvo seco, se procedió a calcular su densidad mediante picnometría de helio, obteniéndose el valor de 5,3106 gr/cm^3.

Posteriormente se realizó la preparación de un polvo de alúmina recubierto con nanoparticulas de circona. Para ello se sigue un procedimiento muy similar al del caso anterior. Se partió también de 50 g de alúmina que se disolvieron en etanol bajo agitación magnética y posteriormente se añadió un 2,5% en peso de circona (ZrO_2) a partir de un alcóxido de circonio, que está diluido al 70% en peso. Teniendo en cuenta los porcentajes en peso de la alúmina (97,5%) y de la circona (2,5%) para los 50 gr de alúmina se necesitarían 1,28 gr de circona y considerando la dilución del alcóxido de partida nos quedaría pesar 4,87 gr de isopropóxido de Zr para tener la composición elegida. Este peso de alcóxido se diluyó al 50% en peso en etanol absoluto y a continuación se añadió gota a gota sobre la suspensión de alúmina que está siendo agitada para lograr una buena homogenización. La suspensión es a continuación secada < 70 ºC bajo agitación magnética y finalmente se introduce en una estufa de laboratorio a 120 ºC para su secado completo. Finalmente el polvo seco se tamizó por debajo de 63 µm y se introdujo en un horno de laboratorio hasta una temperatura final de 850 ºC/2 h, con una rampa de calentamiento de 10 ºC/min. La densidad del polvo seco calculada mediante la picnometría de helio fue de 3,9745 gr/cm^3.

Una vez obtenidos los dos polvos modificados superficialmente con nanoparticulas fueron mezclados en una proporción 80/20 en volumen en un molino de bolas durante 72 horas para lo que se emplearon bolas de circona de 3 mm de diámetro. La barbotina resultante fue secada completamente a 60ºC durante el tiempo necesario para ello.

Finalmente se procedió al dopado de la composición con nanoparticulas de diamante. Para ello se dispersó una cantidad de nanoparticulas correspondiente a un contenido del 0,1% en volumen (densidad teórica del diamante: 2,3 gr/cm^3) en propanol y se introdujo en un baño de ultrasonidos. Seguidamente se mezclaron las nanoparticulas de diamante con el polvo compuesto de alúmina-circona previamente

obtenido en un molino de atrición con bolas de circona.

Se procedió posteriormente a la sinterización del polvo en horno de descarga de plasma (SPS) a una temperatura de 1500ºC y una presión de 100 MPa durante 3 minutos.

La densidad del material fue medida siguiendo el método Arquímedes, resultando ser mayor del 99,9% del valor teórico del material. La caracterización mecánica se realizó de forma similar al ejemplo 1 obteniéndose un valor de resistencia a flexión en tres puntos de 1072 MPa y una tenacidad (KIC) de 14,8 $MPa.m^{1/2}$.

El ensayo de dureza se realizó de forma similar al ejemplo 1. El resultado fue una dureza media de 14,93 GPa.

La medida del color de la muestra se realizó de forma similar al ejemplo 1. El valor del índice L* obtenido fue de 57,74

Ejemplo 4

Mediante el procedimiento de la invención fue posible conseguir materiales compuestos nanoestructurados de alúmina-circona con diferentes colores.

Se procedió a la fabricación de diferentes materiales modificando el porcentaje en volumen de nanopartículas de diamante utilizado. Las condiciones fueron las mismas que las descritas en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla II.

Tabla II.- Relación de colores y propiedades mecánicas obtenidas en el material compuesto nanoestructurado de alumina-circona en función de la concentración de nanopartículas de diamante.

% Nanoparticulas de diamante en volumen	L*	Resistencia a flexión (MPa)	Tenacidad ($MPa.m^{1/2}$)	Dureza (GPa)
0	97,01	1086	16	16,1

0,1	54,74	1072	14,8	14,93
0,3	47,39	1605	15,5	16,04
1	41,03	1126	9,7	13,05
3	42,31	1319,5	14,3	15,18
5	40,03	643	6,85	10,78

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circona y nanoparticulas de diamante y presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE L*a*b* correspondiente a valores del índice L* comprendidos entre 40 y 98.

2. Material compuesto nanoestructurado según la reivindicación 1, caracterizado por comprender alúmina y circona.

3. Material compuesto nanoestructurado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por presentar una resistencia a flexión superior a 643MPa y una tenacidad superior a 4,8MPa.

4. Material compuesto nanoestructurado según la reivindicación 3, caracterizado por una tenacidad superior a 6,85MPa.

5. Material compuesto nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el contenido de nanoparticulas de diamante es inferior al 5% en volumen.

6. Material compuesto nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 caracterizado porque el tamaño medio de las nanoparticulas de diamante es inferior a 10nm.

7. Procedimiento de obtención de un material compuesto nanoestructurado de circona según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) dispersión del polvo de nanodiamante en alcohol
b) introducción de la disolución resultante de a) en un baño de ultrasonidos
c) mezcla del polvo de circona y polvo de nanodiamante en molino de atrición
d) sinterización en horno de descarga de plasma.

8. Procedimiento de obtención de un material compuesto nanoestructurado de circona según reivindicación 7 caracterizado porque el medio alcohólico empleado en la etapa a) es propanol.

9. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en productos de joyería, componentes dentales o decoración.

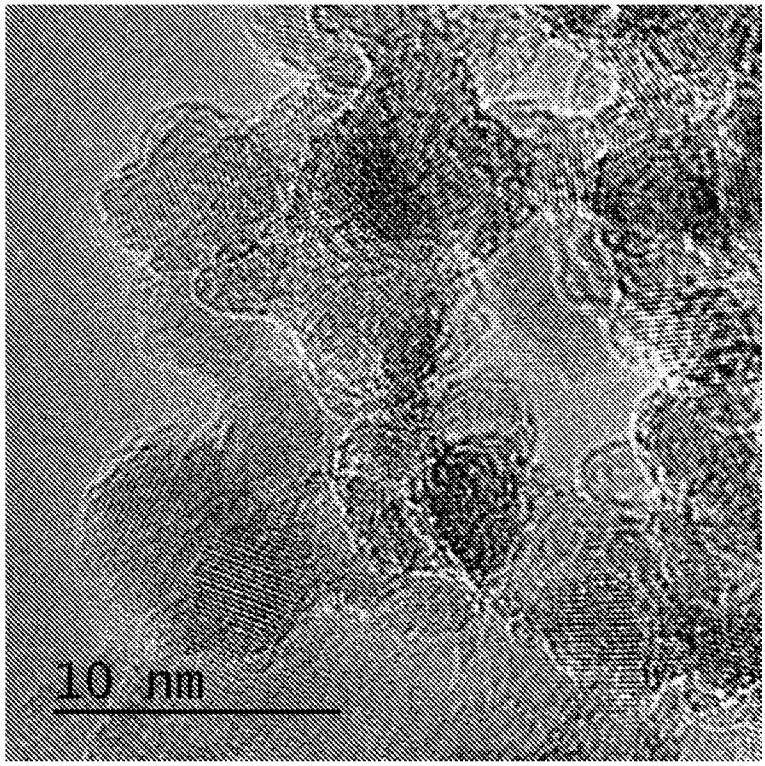

10 nm

FIG. 1

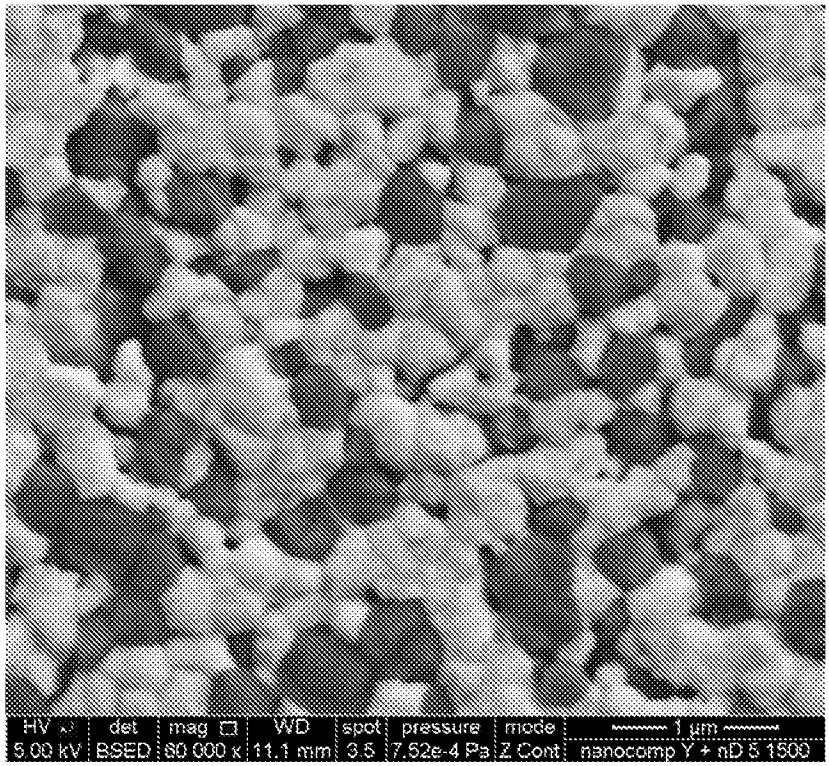

HV
det
mag
WD
spot
pressure
mode
1 µm
5.00 kV
BSED
80 000 x
11.1 mm
3.5
7.52e-4 Pa
Z Cont
nanocomp Y + nD 5 1500

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)
C04B, A44C, A61K

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, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9009361 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 23/08/1990, abstract; example 2.	1-9
A	US 6255241 B1 (MIYAZAWA KUN-ICHI ET AL.) 03/07/2001, abstract; columns 3 - 5.	1-9
A	GB 1418730 A (I SVERKHTVERDYKH MATERIALOV AK) 24/12/1975.	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	Date of mailing of the international search report
08/09/2014	**(11/09/2014)**
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. García Poza Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES2014/070604

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO9009361 A1	23.08.1990	GB2246773 A	12.02.1992
		DE4090245T T	30.01.1992
		AU5094490 A	05.09.1990
US6255241 B1	03.07.2001	JP3007973B B1	14.02.2000
		JP2000264740 A	26.09.2000
GB1418730 A	24.12.1975	SE403064 B	31.07.1978
		SE403064 C	09.11.1978
		RO65519 A1	15.02.1980
		PL87718B B1	31.07.1976
		DD107874 A1	20.08.1974
		CS161167 B1	10.06.1975
		IT997398 B	30.12.1975
		BE805097 A1	20.03.1974
		FR2200083 A1	19.04.1974
		FR2200083 B1	08.11.1974
		DE2345759 A1	25.04.1974
		DE2345759 B2	12.05.1977
		HU171019 B	28.10.1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070604

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/48 (2006.01)
A44C27/00 (2006.01)
A61K6/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/070604

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
Ver Hoja Adicional

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)
C04B, A44C, A61K

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, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 9009361 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 23/08/1990, resumen; ejemplo 2.	1-9
A	US 6255241 B1 (MIYAZAWA KUN-ICHI ET AL.) 03/07/2001, resumen; columnas 3 - 5.	1-9
A	GB 1418730 A (I SVERKHTVERDYKH MATERIALOV AK) 24/12/1975.	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:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"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).
"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.
"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.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"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.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
08/09/2014	**11 de septiembre de 2014 (11/09/2014)**
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. García Poza Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070604

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO9009361 A1	23.08.1990	GB2246773 A	12.02.1992
		DE4090245T T	30.01.1992
		AU5094490 A	05.09.1990
US6255241 B1	03.07.2001	JP3007973B B1	14.02.2000
		JP2000264740 A	26.09.2000
GB1418730 A	24.12.1975	SE403064 B	31.07.1978
		SE403064 C	09.11.1978
		RO65519 A1	15.02.1980
		PL87718B B1	31.07.1976
		DD107874 A1	20.08.1974
		CS161167 B1	10.06.1975
		IT997398 B	30.12.1975
		BE805097 A1	20.03.1974
		FR2200083 A1	19.04.1974
		FR2200083 B1	08.11.1974
		DE2345759 A1	25.04.1974
		DE2345759 B2	12.05.1977
		HU171019 B	28.10.1977

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070604

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

C04B35/48 (2006.01)
A44C27/00 (2006.01)
A61K6/02 (2006.01)