



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 270 710**

② Número de solicitud: 200501445

⑤ Int. Cl.:
D06M 10/10 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **15.06.2005**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2007**

Fecha de la concesión: **25.02.2008**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

⑦ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Canal Barnils, Cristina;
Erra Serrabasa, Pilar y
Ricard, André**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma.**

⑤ Resumen:

Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma.

El tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma describe un procedimiento para reducir y/o evitar el encogimiento de tejidos y de artículos confeccionados con fibras textiles, en particular fibras queratínicas tales como lana y pelo animal y sus mezclas con otras fibras y para incrementar su hidrofiliidad, reactividad y adhesión hacia otros productos químicos. Dicho procedimiento puede aplicarse según un proceso en continuo o discontinuo.

Los tratamientos en post-descarga de plasma pueden realizarse a distancias variables de la fuente de generación del plasma, pudiéndose utilizar distintas fuentes generadoras del plasma y distintos gases generadores de plasma, como nitrógeno, oxígeno, aire, vapor agua, argón y otros y mezclas de los mismos en distintas condiciones de presión, flujo de gas, potencia y tiempo.

Por ello en la post-descarga las especies que interaccionarán con la muestra son únicamente las especies más estables del plasma. Se ha demostrado que mejoran las propiedades de resistencia al encogimiento, y además y simultáneamente mejoran las propiedades de hidrofília, reactividad y adhesión de la muestra.

ES 2 270 710 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma.

Sector de la técnica

Industria Textil.

Acabado de textiles

El encogimiento de los tejidos de lana es indeseable una vez el tejido ha sido acabado y confeccionado, por lo que si las prendas han de ser lavadas, se debe prevenir dicho fenómeno mediante tratamientos anti-encogimiento. Tradicionalmente, dichos tratamientos han sido bien de tipo degradativo, con modificación química de la superficie (y llegando a ser agresivos para la fibra de lana), bien de tipo aditivo, con deposición de polímeros sobre la superficie de lana.

Estado de la técnica

El encogimiento de los tejidos de lana durante el lavado en medio acuoso, se debe principalmente al encogimiento por fieltado, que es de carácter irreversible y progresivo. Las prendas de lana con su natural tendencia al encogimiento no son aptas para lavado en lavadora doméstica en medio acuoso, debiéndose recomendar sistemas de lavado a mano o con disolventes orgánicos mucho más costosos, menos aceptados socialmente y más contaminantes.

Por ejemplo, para reducir el fieltado y encogimiento de la lana se han descrito tratamientos que incluyen cloración y posterior aplicación de polímeros sintéticos, como el descrito en la patente EP 0441421 A1 910814 "Tratamiento de la lana" que generan efluentes con compuestos tóxicos. También han sido empleados otros pretratamientos distintos de la cloración, tales como alquilaminas, ácido tioglicólico, agua oxigenada o bisulfito sódico, que se hallan descritos en la patente ES 443365 A1 770117 y certificado de adición 4553239 A2 770913 "Nuevo procedimiento para prevenir el encogimiento de fibras textiles", donde además el polímero se aplica conjuntamente con un tensioactivo de carga opuesta a la del polímero.

Diferentes polímeros y composición de polímeros sintéticos han sido también utilizados para conferir inencogibilidad a tejidos de lana o materiales que contienen lana, tal como se describe en la patente EP 0414377 A2 910227 "Polímeros y prepolímeros y sus usos en un método para el tratamiento de la lana".

Muchos de los tratamientos descritos presentan el inconveniente de recubrir la lana con sustancias poliméricas, de forma que las propiedades de la fibra natural quedan minoradas. Además, dichos tratamientos consumen reactivos químicos y pueden generar aguas residuales altamente contaminadas. Tradicionalmente, la industria lanera ha intentado desarrollar métodos para reducir el fieltado de la lana evitando la emisión de efluentes contaminados. Desarrollos recientes han apuntado a los tratamientos con plasma de baja temperatura como una posible alternativa ecológica a dicho problema, puesto que es considerado como una tecnología emergente en la consecución de lana con propiedades inencogibles (European IPPC Bureau, *IPPC Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry*, 2003) y en el campo de la modificación superficial de materiales poliméricos.

Un plasma se define como el estado particular de un gas (o de una mezcla de gases) que una vez sometido

5 a un importante aporte de energía está formado por especies cargadas y neutras (iones, electrones, átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) (Rouette, H.K., *Encyclopedia of Textile Finishing*. 2001). Debido a la elevada reactividad de las especies presentes en el plasma, éstas pueden interaccionar tanto físicamente como químicamente con la superficie del substrato hasta una profundidad de algunas decenas de nanómetros (Hesse, H., Thomas, H., Hacker, H., *Textile Res. J.* **65** 1995). Como resultado del tratamiento, la superficie puede oxidarse o formarse nuevos grupos reactivos (generando nuevos grupos químicos), y/o degradarse como resultado del efecto de ablación (eliminación de material superficial) (Wertheimer, M.R., Martinu, L., Klembert-Sapieha, J.E., Czeremuskin, G., *Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion, in Adhesion Promotion Techniques* 1999 y Molina, R., Jovancic, P., Comelles, F., Bertran, E., Erra, P., *J. Adhesion Sci. Technol.* **16** 2002), mientras que las propiedades internas se mantienen intactas.

Gran número de trabajos de investigación relativos al efecto del plasma de baja temperatura sobre las fibras de lana han mostrado que el tratamiento puede mejorar el procesado y características de la fibra de lana, como la reducción de la tendencia al fieltado (Kan, C.W., Chan, K., Yuen, C.W.M., Miao, M.H., *J. Materials Processing Technology* **82** 1998). Desde hace muchos años es del dominio público que tratamientos con descargas de plasma sobre materiales poliméricos mejoran la adhesión y la imprimabilidad de las superficies.

En la patente WO 9619611 A1 960627 "Método para tratamiento enzimático de la lana" se somete lana o pelos de animales a tratamiento con plasma a baja temperatura o a un proceso Delhey (tratamiento con peróxido de hidrógeno en presencia de wolfrato soluble) seguido de un tratamiento enzimático proteolítico para mejorar, entre otras el encogimiento de la lana. En el mismo contexto de reducción de la contaminación, la patente JP 03040866 A2 910221, "Acabado de tejidos de lana y sus mezclas para reducir el encogimiento al lavado y mejorar las propiedades de lavar y poner", consta de un tratamiento con siliconas formadoras de film y después con plasma a baja temperatura.

En JP 04327274 A2 921116 "Tejidos de lana inencogible con mejora de la suavidad", los tejidos de lana se tratan con plasma a baja temperatura y a continuación con polímeros sintéticos y enzimas. En ES 9701574 A1 "Procedimiento para impartir a la lana propiedades de resistencia al encogimiento" se describe el método combinado de aplicación de quitosano a lana tratada con agua oxigenada en condiciones alcalinas, baño de agua a pH neutro o ligeramente alcalino, solución acuosa de tensioactivo aniónico o plasma de baja temperatura. La patente CN1483888-A "Método para eliminar ésteres hidrofóbicos de tejidos de lana" describe un tratamiento de plasma de baja temperatura con gases no poliméricos utilizado para eliminar los ésteres hidrofóbicos del tejido de lana.

Hasta el momento se han descrito aplicaciones dentro del acabado textil, en que se utiliza plasma de baja temperatura, cuya eficiencia depende de la acción directa del plasma sobre el material a tratar, y por tanto el tratamiento tiene lugar física y directamente en la zona de producción del plasma. En el tratamiento de materiales, es necesario distinguir entre

el plasma al cual nos hemos referido hasta el momento, y el objeto de la invención al que denominamos post-descarga del plasma, plasma remoto o post-descarga de plasma en flujo y a la que nos referiremos únicamente como post-descarga y que se caracteriza por encontrarse alejada de la zona de producción del plasma.

Cuando el material a tratar se encuentra dentro del plasma, la muestra está en contacto con radicales, iones, fotones y otras especies excitadas, mientras que si el material a tratar se encuentra, como es el objeto de la invención, alejado del plasma, y por tanto se encuentra en la post-descarga, la muestra está únicamente en contacto con las especies no iónicas estables y metaestables y no contiene cantidades significativas de iones, electrones ni especies excitadas y en cambio dispone principalmente de átomos libres, generalmente en estado fundamental. La post-descarga puede dividirse en dos regiones; una región muy luminosa llamada "pink" en la post-descarga próxima y una región llamada "Lewis Rayleigh" o post-descarga lejana.

La tecnología de plasma de post-descarga es un campo en donde existen patentes para la esterilización de material quirúrgico y una única patente (US 5376413) donde el plasma de post descarga se aplica para recubrir y la variar la adhesividad de fibras textiles de origen químico como poliamida, polipropileno o poliéster.

Sin embargo, no son conocidas hasta ahora las aplicaciones de la post-descarga próxima y de la post-descarga lejana sobre la superficie de la lana y otras fibras ni sus mezclas con otras fibras, y en la presente invención se demuestra que mejoran las propiedades de resistencia al encogimiento, y además y simultáneamente mejoran las propiedades de hidrofiliadad, reactividad y adhesividad de la muestra. Estos hechos abren nuevos campos de aplicación para los tejidos tratados por esta técnica ecológica que simultáneamente serán de más fácil mantenimiento, y de mayor confortabilidad para el usuario.

Descripción de la invención

- Breve descripción de la invención

Este invento describe un procedimiento para reducir y/o evitar el encogimiento de tejidos y de artículos confeccionados con fibras textiles, en particular fibras queratínicas tales como lana y pelo animal y sus mezclas con otras fibras y para incrementar su hidrofiliadad, reactividad y adhesividad. Dicho procedimiento puede aplicarse según un proceso en continuo o discontinuo, es decir, con un pasaje dinámico de las muestras por la cámara de reacción o con la muestra suspendida o depositada en la cámara de reacción.

En los tratamientos mediante post-descarga de plasma la zona de tratamiento de las muestras se encuentra separada de la zona de producción del plasma. Por ello en la post-descarga las especies que interaccionarán con la muestra son únicamente las especies más estables del plasma. Por tanto, en la post-descarga del plasma no hay cantidades significativas de iones, electrones ni especies excitadas y en cambio dispone principalmente de átomos libres, generalmente en estado fundamental.

No son conocidas hasta ahora las aplicaciones de la post-descarga próxima y de la post-descarga lejana sobre la superficie de la lana y otras fibras ni sus mezclas con otras fibras, y en la presente invención se ha demostrado que mejoran las propiedades de resisten-

cia al encogimiento, y además y simultáneamente mejoran las propiedades de hidrofiliadad, reactividad de la superficie de la fibra, adhesividad de la fibra a polímeros y/u otros productos químicos o de resistencia al fieltado. Estos dos hechos abren nuevos campos de aplicación para los tejidos tratados por esta técnica que simultáneamente serán de más fácil mantenimiento, y de mayor confortabilidad para el usuario.

- Descripción detallada de la invención

La floca, los hilos, las telas no tejidas, y los tejidos de punto y de calada y otros productos de lana o de otras fibras queratínicas y de sus mezclas con otras fibras, en adelante serán denominadas como muestras.

Las muestras, conteniendo grados de humedad variables entre 0,1 y 96%, se pueden tratar con el nuevo procedimiento en post-descarga, sin lavado previo, con diversos sistemas de lavado previo y/o con pre-tratamientos de sustancias hidrofóbicas, hidrofílicas o anfotéricas a cualquier pH prefijado.

Los tratamientos en post-descarga de plasma pueden realizarse a distancias variables de la fuente de generación del plasma, con distintos gases generadores de plasma, como N₂, O₂, Ar, H₂O, NH₃, He, Aire, y otros, y mezclas de los mismos en distintas condiciones de presión, flujo de gas, potencia y tiempo de exposición, obteniéndose distintos niveles de interacción con la superficie, y por tanto, distintos grados de resistencia al encogimiento y de incremento de hidrofiliadad, reactividad, adhesividad, resistencia al fieltado, en función de las condiciones de presión, tiempo de exposición, flujo del gas y potencia del tratamiento.

Las muestras se tratan en la post-descarga del plasma, entendiendo como tal la post-descarga próxima o lejana del plasma, y por tanto bajo la acción únicamente de las especies más estables generadas por el plasma. Los tratamientos se pueden realizar a tiempos de exposición variables de entre 1 y 1800 s, a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, presiones variables entre 10⁻⁵ y 0,1 atm y a potencias variables entre 20 y 400 W, y flujos de gas entre 100 y 10000 sccm, con distintos tipos de gases generadores de plasma como N₂, O₂, Ar, H₂O, NH₃, He, Aire, y otros, así como mezclas de los mismos en cualquier proporción.

Posteriormente, las muestras pueden o no ser sometidas a post-tratamientos de acabado textil, mecánicos o químicos para alterar sus propiedades de tacto, rigidez, etc.

Las muestras pueden ser tratadas en continuo o discontinuo, es decir, con un pasaje dinámico de las muestras por la cámara de reacción o con la muestra suspendida o depositada en la cámara de reacción.

Los tratamientos de fibras mediante post-descarga de plasma mejoran las propiedades de resistencia al encogimiento, y además y simultáneamente mejoran las propiedades de hidrofiliadad, reactividad de la superficie de la fibra, adhesividad de la fibra a polímeros y/u otros productos químicos o de resistencia al fieltado

Los fibras tratadas mediante post-descarga de plasma producen una variación del tacto en las muestras, en el sentido de incrementar su aspereza, hecho que puede ser de interés para el desarrollo de nuevos productos, o que puede compensarse mediante aplicación de productos suavizantes convencionales.

Los tratamientos de fibras mediante post-descarga de plasma originan productos que pueden ser lavados

en medio acuoso evitando la utilización de disolventes orgánicos poco amigables con el medio ambiente.

Las fibras tratadas mediante post-descarga de plasma presentan nuevo comportamiento a la deposición superficial de productos de acabado textil, especialmente suavizantes, y de polímeros, especialmente el biopolímero quitosano.

Ejemplo de realización de la invención

Con el objeto de facilitar la comprensión del presente invento, se procederá a exponer algunos ejemplos en que se vea claramente la aplicación del procedimiento anteriormente descrito.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que dichos ejemplos son únicamente a título ilustrativo y no limitan el ámbito de aplicación del invento. Previamente se recogen los métodos utilizados para determinar el encogimiento por lavado e hidrofiliadad.

Ensayo de lavado para evaluar el encogimiento de las muestras

Todas las muestras fueron sometidas a un lavado acuoso en una lavadora Wascator Fom 71 de acuerdo con el Woolmark Test Method 31, donde una prenda se considera apta para el lavado a máquina cuando el porcentaje de encogimiento tras dos ciclos consecutivos de lavado con programa 5A en Wascator es inferior o igual al 8%.

Descripción de la medida de hidrofiliadad

Se evaluó la hidrofiliadad de fibras queratínicas individuales a partir de la determinación del ángulo de contacto por el método de la balanza de Wilhelmy. Los ángulos de contacto, promedio de 8-10 medidas, se calcularon a partir de las medidas de fuerza de mojado llevadas a cabo en una electrobalanza KSV Sigma 70 contact angle meter según el método de la balanza de Wilhelmy, descrito previamente (Molina, R., Comelles, F., Julia, M.R., Erra, P. J. Colloid Interface Sci. 237 2001). Se presentan los resultados en % de mejora en la hidrofiliadad.

Ejemplo 1

Tejido de punto de lana merino, con factor de cobertura de 1,22 tex^{1/2} /mm, y fibras queratínicas fueron lavados con un tensioactivo no iónico, aclarados con abundante agua y dejados secar a temperatura ambiente.

A continuación se sometió a un tratamiento en post-descarga, a una distancia de 70 cm de la fuente generadora del plasma, a 60 W de potencia, utilizando N₂ como gas de plasma, flujo de gas de 1 l.cm⁻³ y 5,2.10⁻³ atm de presión durante 2 minutos.

Se realizó el ensayo de lavado para determinar el encogimiento de las muestras con el tratamiento descrito, obteniéndose un 21% de encogimiento en el primer ciclo de lavado, 36% en el segundo ciclo y 48% en el tercer ciclo. También se determinó el encogimiento del tejido no tratado que fue del 48% en el

primer ciclo de lavado, 64% en el segundo y 71% en el tercero.

Se determinó el incremento de hidrofiliadad de las fibras con el tratamiento descrito mediante la medida del ángulo de contacto de avance en el primer ciclo de mojado, obteniéndose un incremento del 25% en la hidrofiliadad con respecto a las fibras no tratadas.

Ejemplo 2

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga durante 15 minutos.

El área de encogimiento fue de 9% en el primer ciclo, 19% en el segundo y 25% en el tercero. El incremento de hidrofiliadad fue del 41%.

Ejemplo 3

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando Aire como gas generador del plasma durante 5 minutos.

El área de encogimiento fue de 9% en el primer ciclo, 20% en el segundo y 28% en el tercero. El incremento de hidrofiliadad fue del 33%.

Ejemplo 4

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando Aire como gas generador del plasma durante 15 minutos.

El área de encogimiento fue de 6% en el primer ciclo, 12% en el segundo y 16% en el tercero.

Ejemplo 5

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando O₂ como gas generador del plasma durante 15 minutos.

El área de encogimiento fue de 4% en el primer ciclo, 8% en el segundo y 15% en el tercero. El incremento de hidrofiliadad fue del 66%.

Ejemplo 6

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando una mezcla de Ar-O₂ como gas generador del plasma y una potencia de 20 W durante 5 minutos.

El área de encogimiento fue de 6% en el primer ciclo, 13% en el segundo y 16% en el tercero.

Ejemplo 7

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando una mezcla de Ar-O₂ como gas generador del plasma y una potencia de 40 W durante 2 minutos.

El área de encogimiento fue de 8% en el primer ciclo, 17% en el segundo y 24% en el tercero.

Ejemplo 8

El ejemplo 1 fue repetido con un tratamiento en post-descarga utilizando una mezcla de Ar-O₂ como gas generador del plasma y una potencia de 80 W durante 2 minutos.

El área de encogimiento fue de 7% en el primer ciclo, 12% en el segundo y 18% en el tercero.

REIVINDICACIONES

1. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma **caracterizado** porque se realiza en una zona separada de la propia producción del plasma, con lo que solo las especies más estables del mismo interactúan con las muestras.

2. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque se realiza con generadores de plasma convencionales, y las muestras pueden ser tratadas en continuo o discontinuo, es decir, con un pasaje dinámico de las muestras por la cámara de reacción o con la muestra suspendida o depositada en la cámara de reacción.

3. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque se pueden realizar en condiciones de presión entre 10^{-5} atm y 0,1 atm, tiempos de exposición entre 1 s y 1800 s y potencias entre 20 W y 400 W y flujo del gas entre 100 y 10000 sccm.

4. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque se puede utilizar, como gases generadores del plasma N_2 , O_2 , Ar, H_2O , NH_3 , He, Aire, y otros, así como mezclas de los mismos en distintas proporciones.

5. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque se consiguen propiedades mejoradas de anti-encogimiento o de resistencia al filtrado distintas en función de las condiciones de presión, tiempo de exposición, flujo del gas y potencia del tratamiento.

6. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque produce mejora en las propiedades de hidrofília de la superficie de la fibra distintas en función de las condiciones de presión, tiempo de exposición, flujo del gas y potencia del tratamiento.

7. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque produce mejora en las propiedades de adhesión a polímeros y/u otros productos químicos de la fibra distintas en función de las condiciones de presión, tiempo de exposición, flujo del gas y potencia del tratamiento.

8. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque produce mejora en las propiedades de reactividad de la superficie de la fibra distintas en función de las condiciones de presión, tiempo de exposición, flujo del gas y potencia del tratamiento.

9. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque produce simultáneamente mejora en las propiedades de anti-encogimiento, y mejora en las propiedades de hidrofília de la superficie de la fibra.

10. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque produce una variación del tacto de las muestras, en el sentido de incrementar su aspereza, hecho que puede ser de interés para el desarrollo de nuevos productos, o que puede compensarse mediante aplicación de productos suavizantes convencionales.

11. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque presentan nuevo comportamiento a la deposición superficial de productos de acabado textil, especialmente suavizantes, y de polímeros, especialmente el biopolímero quitosano.

12. Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras y/o sus productos mediante post-descarga de plasma de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque produce productos que pueden ser lavados en medio acuoso evitando la utilización de disolventes orgánicos poco amigables con el medio ambiente.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 270 710

② Nº de solicitud: 200501445

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **D06M 10/10** (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 6103068 A (MERTEN THOMAS; THOMAS HELGA) 15.08.2000, columna 2, línea 8 - columna 3, línea 28; ejemplos.	1-12
A	EP 0592979 A1 (EC CHEM IND CO; WAKIDA TOMIJI) 20.04.1994, página 2, línea 1 - página 3, línea 31; ejemplos.	1-12
A	US 6242059 B1 (JANSEN BERNHARD; KUEMMELER FERDINAND; THOMAS HELGA; MUELLER-REICH CLAUS) 05.06.2001, columna 2, líneas 14-59; ejemplos.	1-12
A	WO 2005028741 A1 (CSIRO COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG) 31.03.2005, todo el documento.	1-12
A	JP 8188969 A (UNITIKA LTD) 23.07.1996, (resumen) [en línea] [recuperado el 08.03.2007]. Recuperado de: EPO WPI Database, AN 1996-388919 [39], DW 199639.	1-12
A	JP 11131365 A (NIPPON PAINT CO LTD; OSAKA PREFECTURE) 18.05.1999, (resumen) [en línea] [recuperado el 08.03.2007]. Recuperado de: EPO WPI Database, AN 1999-353340 [30], DW 199930.	1-12
A	JP 1092483 A (UNITIKA LTD) 11.04.1989, (resumen) [en línea] [recuperado el 08.03.2007]. Recuperado de: EPO WPI Database, AN 1989-148465 [20], DW 198920.	1-12
A	Aplicación de plasma a baja presión al textil. Un nuevo proceso de acabado no acuoso. AITEX Instituto Tecnológico Textil [en línea], 07.02.2005 [recuperado el 02.03.2007]. Recuperado de Internet: <URL:http://www.aitex.es/estudios/plasma.pdf>.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.03.2007

Examinador
M^º J. de Concepción Sánchez

Página
1/1