

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
25 de marzo de 2010 (25.03.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/031889 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08J 3/28 (2006.01) *B29B 13/08* (2006.01)
B29C 59/14 (2006.01) *B29B 9/16* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/070384

(22) Fecha de presentación internacional:
16 de septiembre de 2009 (16.09.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200802684
22 de septiembre de 2008 (22.09.2008) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **MARTÍN MORENO, Zulima** [ES/ES]; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ictp), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **GÓMEZ RODRÍGUEZ, M^a Angeles** [ES/ES]; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ictp), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **JIMÉNEZ GUERRERO, Ignacio** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (icmm), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

(54) Title: POLYMER MATERIAL IN POWDER FORM MODIFIED BY PLASMA FOR USE AS COMPATIBILIZING AGENT IN POLYMER MIXTURES AND COMPOSITES

(54) Título : MATERIAL POLÍMERO EN POLVO MODIFICADO POR PLASMA PARA USO COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE EN MEZCLAS Y COMPOSITES POLIMÉRICOS

(57) Abstract: The present invention is based on a new type of compatibilizing agent based on the use of a polymer compatible with one of the components of the mixture or composite and into which are introduced superficial functionalities compatible with the other components of the mixture or composite, by means of low-pressure cold plasma treatment. This type of compatibilizing agent may be utilized in the manufacture of plastic parts by means of processing techniques based on melting.

(57) Resumen: La presente invención se basa en un nuevo tipo de agente compatibilizante basado en el uso de un polímero compatible con uno de los componentes de la mezcla o composite y al que se introducen funcionalidades superficiales compatibles con los otros componentes de la mezcla o composite, mediante tratamiento con plasma frío de baja presión. Este tipo de agente compatibilizante se puede utilizar en la fabricación de piezas de plástico mediante técnicas de procesamiento a partir del fundido.



WO 2010/031889 A1

**MATERIAL POLIMERO EN POLVO MODIFICADO POR PLASMA PARA
USO COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE EN MEZCLAS Y
COMPOSITES POLIMERICOS.**

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro del sector Químico de la Industria de Plásticos y de la Tecnología de Materiales, para su aplicación en los Materiales Plásticos y Composites de matriz termoplástica con
10 aplicaciones mecánicas y estructurales.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de agentes
15 compatibilizantes poliméricos, que se usan como aditivos para aumentar la interacción interfacial entre los componentes de mezclas de plásticos y de materiales composites de matriz polimérica conteniendo partículas inorgánicas. El incremento de las interacciones interfaciales producidas por estos nuevos agentes compatibilizantes da lugar a una mejora de las
20 propiedades mecánicas de los materiales mezcla o compuestos.

Los agentes compatibilizantes son ampliamente utilizados en la industria de plásticos y materiales poliméricos, y consisten en macromoléculas que alternan distintas subunidades que son afines a uno
25 u otro de los materiales a poner en contacto íntimo en la mezcla o composite. Estos agentes compatibilizantes son en general caros por las técnicas químicas de síntesis empleadas, y suelen ser macromoléculas de poca longitud de cadena y, por tanto, de malas propiedades mecánicas intrínsecas.

La presente invención consiste en utilizar como agente compatibilizante uno de los polímeros a usar en la mezcla o composite, en forma de polvo micrométrico, y modificar la superficie de dichos polvos mediante tratamiento por plasma para introducir funcionalidades
5 compatibles con los otros componentes de la mezcla polimérica, o del material composite. Así, el polvo modificado consta de un núcleo del polímero original, con el que es compatible, y de una corteza compatible con los otros componentes. Al reprocesar en fundido este polvo modificado, la corteza se rompe y quedan expuestos en la superficie tanto
10 el polímero original como la corteza modificada, lo que permite la compatibilización de los componentes de la mezcla o composite.

Existen patentes y artículos científicos previos referidos a tecnologías para el tratamiento por plasma de polvos [1,2], así como del
15 tratamiento por plasma de polímeros en polvo [3,4] para introducir carga eléctrica en el polvo [5], o para aumentar la energía superficial de las partículas y permitir su disolución o suspensión en disolventes polares [6] y para lograr que la funcionalización del polvo sobreviva a un reprocesado y facilite el pintado de piezas plásticas [7]. Sin embargo, el uso de polvos de
20 polímero modificados por plasma buscando la compatibilidad entre componentes de mezclas y composites para su reprocesado posterior en fundido y su uso como agentes compatibilizantes es novedoso y original.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25

Descripción Breve

Un objeto de la invención lo constituye un material polimérico con uso como agente compatibilizante en mezclas y composites poliméricos, en adelante agente compatibilizante de la invención, que consiste en un
30 polímero que sea compatible con uno de los componentes de la mezcla o composite, en adelante polímero base, y al que se introducen

funcionalidades superficiales que sean compatibles con los otros componentes de la mezcla o composite.

Un objeto particular de la invención lo constituye que la introducción de funcionalidades superficiales en el polímero base se realiza sobre polvo de dicho polímero con un diámetro de partícula que puede variar desde unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros, por lo que se denominará en adelante polvo microscópico. El polímero base puede ser el mismo que aquel componente con el que es compatible antes de la modificación, u otro distinto pero de la misma familia de polímeros y con el que muestra buena compatibilidad.

Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para la funcionalización superficial del polímero a usar como agente compatibilizante, que se realiza mediante tratamiento con plasma.

Otro objeto particular de la invención es el método para la compatibilización de los componentes de la mezcla o composite, que se realiza mediante procesado en fundido de la mezcla polimérica conteniendo el agente compatibilizante descrito anteriormente.

Finalmente, objeto de la invención lo constituye el uso del procedimiento de la invención para la fabricación de piezas plásticas por cualquier técnica de procesado a partir del fundido, como son el conformado, moldeo, extrusión o inyección, a partir de la mezcla polimérica o composite conteniendo el agente compatibilizante descrito anteriormente.

Descripción Detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible utilizar como agente compatibilizante en mezclas y

composites un polímero que se modifica superficialmente para introducir funcionalidades de forma que la parte interior del polímero base mantiene las propiedades del polímero original, mientras que la parte externa adquiere nuevas propiedades físico-químicas dependiendo de las
5 funcionalidades introducidas.

Los inventores han observado que el polímero modificado puede ser reprocesado en estado fundido, manteniendo las funcionalidades introducidas por el tratamiento superficial. En estado fundido, la estructura
10 de parte interna sin modificar y parte externa modificada desaparece, quedando expuestas a posible interacción con otras partículas y fragmentos poliméricos ambas partes del polímero modificado. De este modo se establece la interacción de cada parte con aquel componente de la mezcla o composite con el que es compatible.

15

Por tanto, un objeto de la invención lo constituye el uso como agente compatibilizante en mezclas y composites poliméricos de un polímero compatible con uno de los componentes de la mezcla o composite, en adelante agente compatibilizante de la invención, y al que
20 se introducen funcionalidades superficiales compatibles con los otros componentes de la mezcla o composite.

Por otro lado, el tratamiento para introducir funcionalidades superficiales es especialmente eficaz cuando se realiza sobre polvo
25 microscópico del polímero base. La relación de volumen modificado por la introducción de funcionalidades frente al volumen sin modificar es óptima cuando se usa polvo microscópico del polímero base y la profundidad de la modificación superficial está comprendida dentro del rango de 1 a 10 nm.

30 Por tanto, un objeto particular de la invención lo constituye el uso del agente compatibilizante de la invención en el que la introducción de las

funcionalidades superficiales se ha realizado sobre un polvo microscópico del polímero base con partículas de diámetro promedio entre 10 nanómetros y 10 micras.

- 5 El polímero base utilizado para formar el agente compatibilizante debe de ser compatible con uno de los componentes de la mezcla o composite, pudiendo ser aquel mismo polímero u otro de su misma familia. Así, para una mezcla entre polipropileno y poliamida, el polímero base puede ser el mismo polipropileno de la mezcla, que se modificará
- 10 superficialmente para introducir funcionalidades compatibles con la poliamida, o puede ser otro de la familia de las poliolefinas como un polietileno que es compatible con el polipropileno de la mezcla.

- Otro objeto particular de la invención es el uso del agente
- 15 compatibilizante de la invención en el que el polímero base utilizado para su preparación es el mismo que alguno de los componentes de la mezcla o composite.

- Otro objeto particular de la invención es el uso del agente
- 20 compatibilizante de la invención en el que el polímero base utilizado para su preparación es distinto de los componentes de la mezcla o composite, pero de la misma familia y mostrando compatibilidad con los mismos.

- Por otro lado, el agente compatibilizante de la invención se puede
- 25 preparar mediante un procedimiento de funcionalización superficial de un polímero en forma de polvo microscópico, que consiste en un tratamiento con plasma capaz de introducir funcionalidades en la superficie de las partículas manteniendo el polímero base original su interior. Dicho tratamiento se realizó mediante un plasma frío de baja presión,
- 30 manteniendo el sustrato a baja temperatura, entre 25 y 200°C, conteniendo en su seno iones altamente energéticos, y con las partículas

siendo soportadas y/o movidas por efecto gravitatorio, dependiendo del ángulo de inclinación del reactor con respecto a un plano horizontal. Para llevar a cabo dicho procedimiento se ha utilizado un equipo como el mostrado en la Figura 1.

5

Por tanto, otro objeto particular de la invención es el uso del agente compatibilizante de la invención preparado mediante un procedimiento en el que la funcionalización superficial del agente compatibilizante de la invención se lleva a cabo mediante tratamiento con plasma frío de baja presión.

10

Por otro lado, la presente invención se refiere a la preparación de mezclas poliméricas y composites en las que se mejora la interacción entre los componentes mediante la adicción del agente compatibilizante objeto de la invención. La compatibilización tiene lugar durante el procesado en fundido de los componentes con el agente compatibilizante añadido. Durante el procesado en fundido se produce la interacción del polímero base sin modificar con aquel componente con el que era compatible, y la interacción de la parte funcionalizada con los otros componentes con los que muestra compatibilidad.

15

20

En el caso de mezclas poliméricas la temperatura de procesado ha de ser suficientemente alta para obtener todos los componentes poliméricos en estado fundido pero suficientemente baja para que no se produzca su degradación, ni la desorción de los grupos funcionales introducidos en el agente compatibilizante.

25

Por tanto, otro objeto de la invención es el procedimiento para la compatibilización de los componentes de la mezcla o composite, en adelante procedimiento de la invención, que se realiza mediante

30

procesado en fundido de la mezcla polimérica conteniendo el agente compatibilizante descrito anteriormente.

Otro objeto de la invención lo constituye el uso del procedimiento de la invención para la fabricación de cualquier tipo de material mediante técnicas de procesado a partir del fundido.

Otro objeto preferente de la invención es uso del procedimiento de la invención en la fabricación de piezas de plástico.

10

Otro objeto preferente de la invención es el uso del procedimiento de la invención en técnicas de conformado, moldeo, extrusión o inyección.

15 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Esquema de un reactor de plasma para la modificación superficial del polímero en polvo.

20 **Figura 2.-** Imagen de microscopía electrónica de barrido de polvo de polipropileno.

Figura 3.- Espectros de microanálisis de rayos x del polvo de polipropileno tratado, mostrando la presencia de grupos funcionales conteniendo Oxígeno y Nitrógeno.

25 **Figura 4.-** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de cortes de un material composite de la invención que consta de polipropileno (80% en masa) con montmorillonita (5 % en masa) conteniendo como aditivo el agente compatibilizante de la invención (15% en masa), procesado en fundido en un mezclador interno.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Ejemplo 1.- Fabricación de un agente compatibilizante para composites de polipropileno con nanopartículas de montmorillonita.

5

En el primer ejemplo se ha obtenido un agente compatibilizante específico para composites de polipropileno con partículas de montmorillonita. Dado que el polipropileno es un polímero apolar e hidrófobo y la montmorillonita es un silicato laminar polar e hidrófilo, se ha
10 usado como polímero base para preparar el agente compatibilizante un polvo de polipropileno sobre el que se han introducido grupos polares mediante tratamiento con plasma de nitrógeno.

El polvo de polipropileno empleado tiene un diámetro de partícula
15 promedio de 5 micras (Figura 2). El polvo puede obtenerse directamente del reactor de síntesis del polímero, o prepararse a partir de granza comercial mediante molienda mecánica o precipitación forzada de una disolución del polipropileno.

El polvo puede modificarse mediante tratamiento con plasmas de
20 distintos gases como nitrógeno, oxígeno y aire a potencias entre 10 y 300 W, presiones entre 0.01 mbar y 1 mbar, excitado a frecuencias entre 13.56 MHz y 2.45 GHz. El polvo se introdujo en el reactor de plasma, estando expuesto al plasma en tiempos entre 1 segundo y 10 minutos. De este
25 modo se incorporan funcionalidades de oxígeno y/o nitrógeno que se comportan como grupos polares compatibles con la montmorillonita.

La incorporación de funcionalidades de oxígeno y/o nitrógeno en la superficie puede detectarse con distintas técnicas espectroscópicas como
30 microanálisis de rayos x (Figura 3) o absorción de rayos x (XANES). El contenido total de nitrógeno y/o oxígeno varía con las condiciones de

procesado, pero está entre el 0.1% y 10% en masa, según medidas de análisis elemental del polvo.

La procesabilidad del polvo modificado para producir piezas a partir del fundido se comprobó mediante procesado a 190°C en un mezclador interno de doble rotor tipo Brabender y el posterior moldeo de filmes por compresión. Dichos filmes se utilizaron para medir las propiedades térmicas y mecánicas del agente compatibilizante de polipropileno funcionalizado con nitrógeno y oxígeno, en comparación con el polipropileno base sin modificar. Se observa un aumento de la estabilidad térmica del agente compatibilizante de polipropileno comparado con el polímero original, siendo la temperatura de pérdida del 50% de masa en un análisis termogravimético de 439° para el polipropileno original y de 445° para el agente compatibilizante. Igualmente se observa un aumento del módulo de tracción, que es de 1400 MPa en el polímero original y de 1850 MPa en el agente compatibilizante objeto de la invención, medido según norma UNE-EN-ISO 527.3.

Ejemplo 2.- Fabricación de un agente compatibilizante para composites de poliolefinas con nanopartículas de silicatos laminares.

En el segundo ejemplo se extendió el uso a otros polímeros de la misma familia, y otras nanopartículas similares. Dado que todas las poliolefinas (polietileno, polipropileno, polibuteno, etc.) son apolares e hidrófobas, las mezclas de entre distintas poliolefinas son muy compatibles. Análogamente, otros silicatos laminares distintos de la montmorillonita también muestran el mismo carácter hidrófilo.

Se escogió como polímero base para la preparación del agente compatibilizante un polietileno de baja densidad, por ser la poliolefina de menor coste. Se siguió el procedimiento de preparación descrito en el

Ejemplo 1, obteniéndose resultados similares, lo que demuestra la generalidad de la invención.

**Ejemplo 3.- Fabricación de composites de polipropileno con
5 montmorillonita conteniendo el agente compatibilizante de la
invención.**

En el tercer ejemplo se empleo el agente compatibilizante descrito en el Ejemplo 1 para la preparación de composites de polipropileno con
10 montmorillonita. Los composites se prepararon a una temperatura de 190°C en un mezclador interno de doble rotor tipo Brabender y el posterior moldeo de filmes por compresión. Se emplearon fracciones en masa de los distintos componentes de 80% de polipropileno original, 5% de montmorillonita y 15% del agente compatibilizante de la invención descrito
15 en el Ejemplo 1. Fotografías de la estructura del composite se muestran en la Figura 4.

El composite conteniendo el agente compatibilizante se comparó con un composite análogo compuesto únicamente de un 95% de
20 polipropileno original y 5% de montmorillonita.

El uso del agente compatibilizante de la invención aumenta la interacción polímero-silicato e induce la separación de las láminas del silicato, que aumentan su distancia desde 2.52 nm a 2.83 nm, según
25 medidas por difracción de rayos x. El composite sin agente compatibilizante deja una distancia interlaminar de 2.59 nm.

El aumento de la interacción polímero-silicato da lugar a una mejora de las propiedades mecánicas. Así, el módulo de tracción medido
30 según norma UNE-EN-ISO 527.3, es de 1400 MPa para el polímero original, de 1700 MPa para el composite sin agente compatibilizante, y de

2030 MPa para el composite con el agente compatibilizante de la invención.

Ejemplo 4.- Fabricación de un agente compatibilizante para mezclas poliméricas de poliolefinas con poliamidas (nylon).

En el cuarto ejemplo se ha preparado un agente compatibilizante para mezclas de poliolefinas con poliamidas (nylon). Dado que las poliolefinas son polímeros apolares e hidrófobo y la poliamida (nylon) es polar por contener átomos de oxígeno y nitrógeno en la cadena, se ha usado como polímero base para preparar el agente compatibilizante un polvo de polipropileno sobre el que se han introducido grupos polares con oxígeno y nitrógeno mediante tratamientos con plasma de nitrógeno y de aire.

El agente compatibilizante poliolefinas-poliamidas es esencialmente el mismo descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5.- Fabricación de un material polímero mezcla de polipropileno con poliamida conteniendo el agente compatibilizante de la invención.

En el ejemplo 5 se preparó un material polímero mezcla de polipropileno con poliamida conteniendo el agente compatibilizante del Ejemplo 4.

El método de preparación es análogo al del Ejemplo 3, aunque el procesado se realizó a una temperatura ligeramente superior a la del fundido del nylon, en torno 230°C, para que ambos componentes se encuentren en el fundido.

Bibliografía

1. -Process for surface treating/coating powder particles involves feeding powder material into dielectric barrier discharge torch assembly; in-flight
5 modifying surface properties of particles in Torch; and collecting surface treated particles, patente WO2008014607-A1; WO2008014607-A8; US2008145553-A1
- 2.- Surface treatment of powder by a atmospheric pressure plasma,
10 patente JP6228739-A
- 3.- Arpagaus, C; von Rohr, PR; Rossi, A, Short-time plasma surface modification of polymer powders in a down flowing tube reactor, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY vol. 200, p. 525-528 (2005).
15
- 4.- Low pressure plasma treatment of polymer powder, for automatic quasi-continuous operation, patente DE19612270
- 5.- Plasma treatment of polymer powders, patente US5439984
20
- 6.- Surface modification of fine particles making them dispersible in fluids for coatings or sealants|by trickle flow downwards through a plasma in an evacuated low pressure chamber, patente DE19706690-A1
- 25 7.- Plastic parts prodn. from thermoplastics involves treating the thermoplastic powder or granules with low-temp. plasma before the final moulding process, patente DE4141805

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso como agente compatibilizante en mezclas y composites poliméricos de un polímero compatible con uno de los componentes de la
5 mezcla o composite y al que se introducen funcionalidades superficiales compatibles con los otros componentes de la mezcla o composite.
- 2.- Uso del agente compatibilizante descrito en la reivindicación 1
10 caracterizado por que la introducción de las funcionalidades superficiales en el propio agente compatibilizante se realiza sobre un polvo microscópico del polímero base del agente compatibilizante, con partículas de diámetro promedio entre 10 nanómetros y 10 micras.
- 3.- Uso del agente compatibilizante descrito en la reivindicación 1
15 caracterizado por que el polímero base utilizado para su preparación es el mismo que uno de los componentes de la mezcla o composite.
- 4.- Uso del agente compatibilizante descrito en la reivindicación 1
20 caracterizado por que el polímero base utilizado para su preparación es distinto de los componentes de la mezcla o composite, pero de la misma familia y mostrando compatibilidad con los mismos.
- 5.- Uso del agente compatibilizante descrito en las reivindicaciones
25 anteriores caracterizado por que la funcionalización superficial del agente compatibilizante se lleva a cabo mediante tratamiento con plasma frío de baja presión
- 6.- Procedimiento para la compatibilización de los componentes de una
30 mezcla o composite caracterizado por que se realiza mediante procesado en fundido de la mezcla polimérica conteniendo el agente compatibilizante descrito en las reivindicaciones anteriores.

7.- Uso del procedimiento descrito en la reivindicación 6 en la fabricación de cualquier tipo de material mediante técnicas de procesado a partir del fundido.

- 5 8.- Uso del procedimiento según reivindicación 7 en la fabricación de piezas de plástico

9.- Uso del procedimiento según reivindicaciones 7 y 8 en técnicas de conformado, moldeo, extrusión o inyección.

10

15

20

25

30

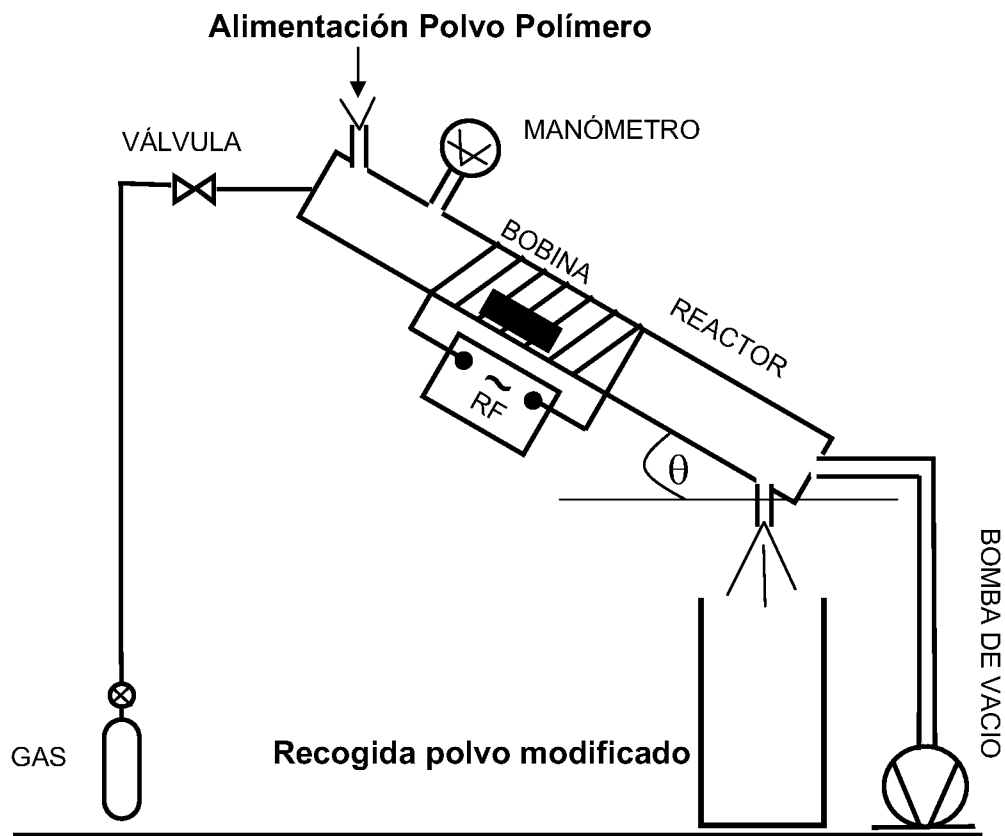


FIG. 1

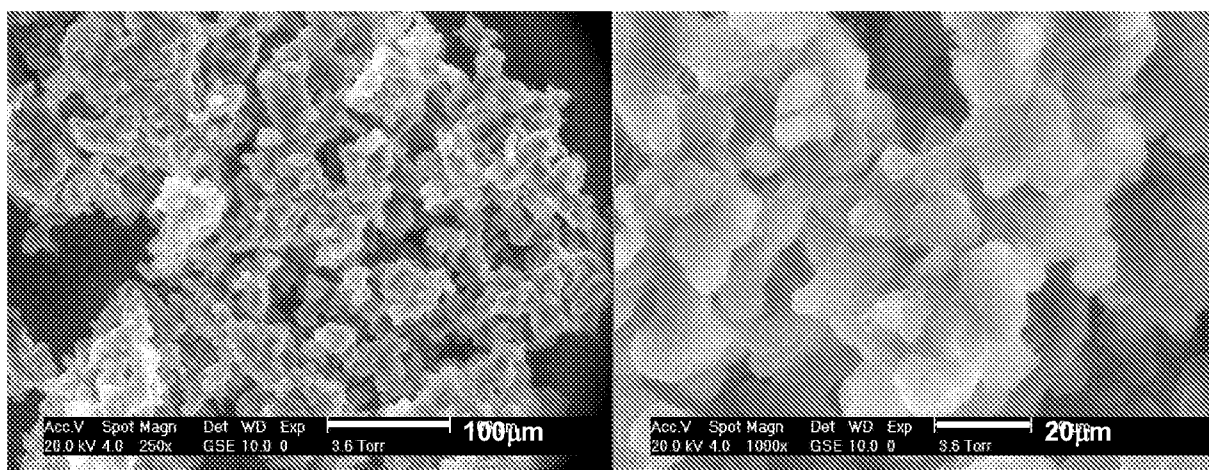


FIG. 2

2/3

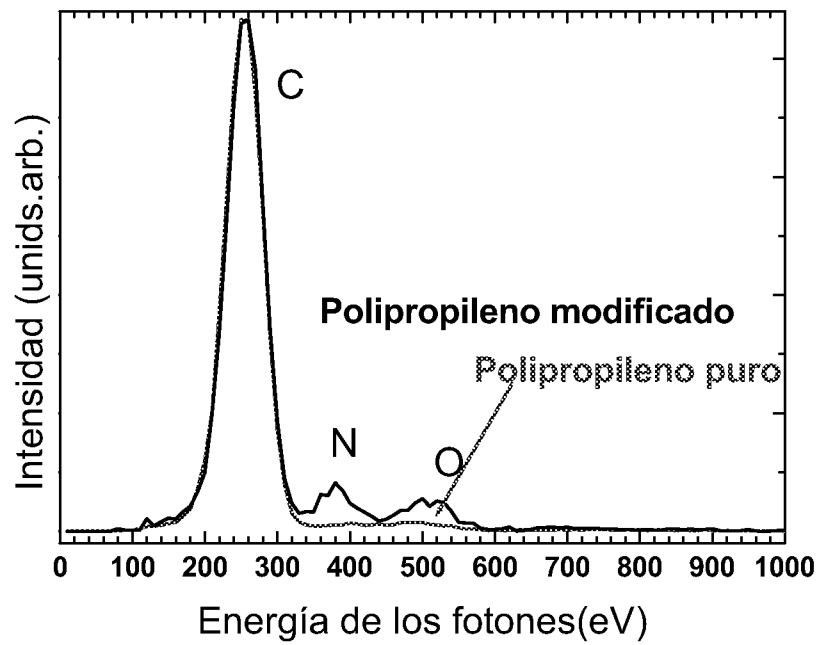


FIG. 3

3/3

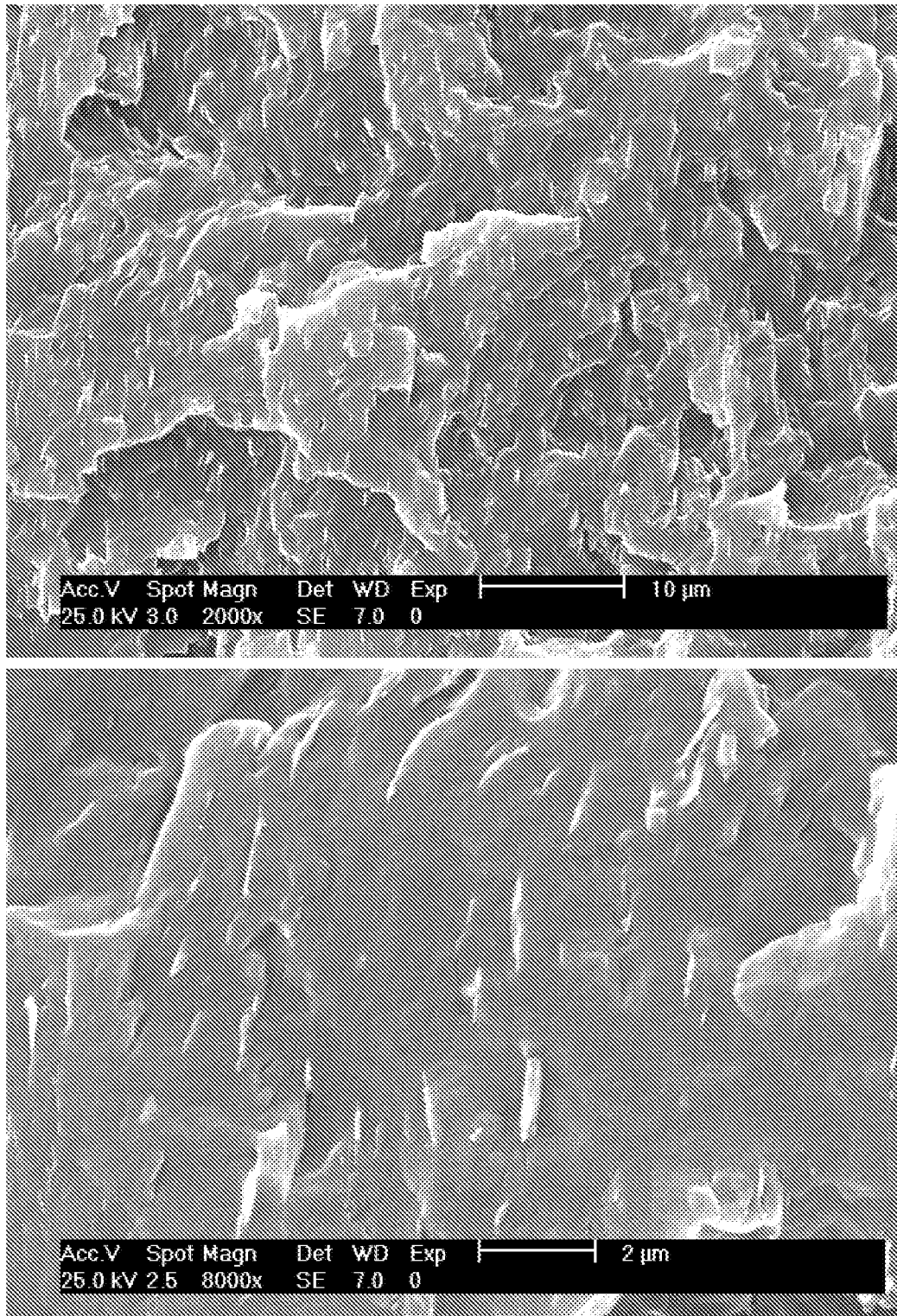


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070384

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)

B29C, B29B, C08J, C08F

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)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2147818 T3 (ARPLAS Gesellschaft für Plasmatecnologie mbH) 01.10.2000, column 2, lines 6-37; column 3, lines 32-35; column 4, lines 15-17.	1-9
X	US 5234723 A (BABACZ R.J. et al.) 10.08.1993, column 1, lines 16-18, 53-57; column 2, lines 48-51; column 4, lines 50-62; column 5, lines 25-64; column 7, lines 32-35;	1-9
X	US 6649217 B1 (GUST H.) 18.11.2003, column 1, line 9 - column 3, line 18.	1-9
X	JP 2006124558 A (JAPAN POLYCHEM CORP) 18.05.2006, abstract [online] Retrieved from the EPO, WPI Database [03.12.2009]; DW200636, Access Number 2006-347193.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"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
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2009 (15.12.2009)

Date of mailing of the international search report

(16/12/2009)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. del Carmen Bautista Sanz

Telephone No. +34 91 349 85 53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/070384

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2147818 T	01.10.2000	DE 4330508 A,C EP 0731129 A,B AT 192176 T DK 0731129 T PT 731129 E GR 3034042 T	09.03.1995 11.09.1996 15.05.2000 25.09.2000 31.10.2000 30.11.2000
US 5234723 A	10.08.1993	NONE	-----
US 6649217 B	18.11.2003	EP 0993922 A,B DE 19847032 A	19.04.2000 20.04.2000
JP 2006124558 A	18.05.2006	NONE	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070384

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/28 (2006.01)

B29C 59/14 (2006.01)

B29B 13/08 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES 2009/070384

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)

B29C, B29B, C08J, C08F

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)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	ES 2147818 T3 (ARPLAS Gesellschaft für Plasmatechnologie mbH) 01.10.2000, columna 2, líneas 6-37; columna 3, líneas 32-35; columna 4, líneas 15-17.	1-9
X	US 5234723 A (BABACZ R.J. et al.) 10.08.1993, columna 1, líneas 16-18, 53-57; columna 2, líneas 48-51; columna 4, líneas 50-62; columna 5, líneas 25-64; columna 7, líneas 32-35;	1-9
X	US 6649217 B1 (GUST H) 18.11.2003, columna 1, línea 9 - columna 3, línea 18.	1-9
X	JP 2006124558 A (JAPAN POLYCHEM CORP) 18.05.2006, resumen [en línea] Recuperado de EPO, WPI Database [03.12.2009]; DW200636, Número de Acceso 2006-347193.	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.

15 Diciembre 2009 (15.12.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

16-DICIEMBRE-2009 (16/12/2009)

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

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. del Carmen Bautista Sanz

N° de teléfono +34 91 349 85 53

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070384

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2147818 T	01.10.2000	DE 4330508 A,C EP 0731129 A,B AT 192176 T DK 0731129 T PT 731129 E GR 3034042 T	09.03.1995 11.09.1996 15.05.2000 25.09.2000 31.10.2000 30.11.2000
US 5234723 A	10.08.1993	NINGUNO	-----
US 6649217 B	18.11.2003	EP 0993922 A,B DE 19847032 A	19.04.2000 20.04.2000
JP 2006124558 A	18.05.2006	NINGUNO	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2009/070384

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08J 3/28 (2006.01)

B29C 59/14 (2006.01)

B29B 13/08 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)