



MD 3165 F1 2006.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3165** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
B01D 29/35 (2006.01)
C04B 35/111 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2005 0275 (22) Data depozit: 2005.09.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.10.31, BOPI nr. 10 /2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; IVANOV Mihail, RU; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a membranelor catalitice și procedeu de epurare a soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a membranelor catalitice ce pot fi utilizate la epurarea soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile.

Esența invenției constă în aceea că pe suprafața preventiv activată a substratului se depune acoperirea din aliajele de Ni-W-B sau Ni-Mo-B, iar solubilizarea electrochimică a borului se efectuează prin tratare anodică la o densitate a curentului de 10 mA/cm² cu o soluție de electrolit ce conține, % de masă:

hidroxid de sodiu 3...5
hipoclorit de sodiu 10...15.

Totodată, în calitate de substrat se utilizează elemente tubulare din cordierit cu porozitatea de 0,1...0,5 μm, suprafețele lor se activează cu o soluție ce conține săruri de paladiu și staniu (II) și pe ele se depune un aliaj de nichel-wolfram-bor obținut din soluția ce conține acetat de nichel, wolframat de sodiu, etilendiamină și trietano-

lamină, hidroxid de sodiu, borhidruă de sodiu și nitrat de talu(I), iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 90...95°C timp de 40...60 min, sau un aliaj de nichel-molibden-bor obținut din soluția ce conține sulfat de nichel, molibdat de sodiu, pirofosfat de potasiu, trietanolamină, hidroxid de amoniu, dimetilaminoboran și nitrat de talu(I), iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 75...80°C timp de 60...90 min.

Procedeu de epurare a soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile se efectuează prin filtrarea lor prin membranele catalitice obținute conform invenției, cu o viteză de 30...50 ml/cm²·min și iradierea ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

Revendicări: 5

MD 3165 F1 2006.10.31

MD 3165 F1 2006.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a membranelor catalitice ce pot fi utilizate la epurarea soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile.

5 Este cunoscut un procedeu de obținere a membranelor metalice poroase, ce include depunerea acoperirilor metalice pe substraturi poroase subțiri [1]. Depunerea metalelor se realizează prin generare electrochimică cu formarea precipitatelor sub formă de dendrite, ceea ce asigură porozitatea. Însă membranele astfel obținute posedă un caracter absorbant, iar porii sunt foarte departe unul de altul. Mai mult ca atât, acest procedeu nu asigură o activitate catalitică a structurilor poroase, făcând astfel neefectivă utilizarea lor pentru epurarea catalitică a sistemelor acvatice, ce conțin legături organice.

10 Mai este cunoscut un procedeu de obținere a structurilor semiconductoare poroase catalitice active, ce include depunerea acoperirii și prelucrarea electrochimică a acestora, mărimea porilor aflându-se în limitele caracteristicilor nanostructurilor [2]. Specificul acestui procedeu constă în depunerea unei măști pe una din suprafețele plăcii semiconductoare în implantul ionic, prelucrarea electrochimică și înlăturarea măștii. Implantul ionic se realizează la valoarea energiei ionilor de 30 kB în doze de 10^{11} cm⁻², iar prelucrarea electrochimică se efectuează la densitatea curentului de 100 mA/cm². Însă acest procedeu este costisitor și nu permite utilizarea membranelor catalitice obținute la epurarea prin distrucție a sistemelor acvatice.

15 Cea mai apropiată soluție este procedeul de obținere a structurilor semiconductoare poroase catalitice active, ce include depunerea pe un substrat a unei acoperiri din aliajul Ni-Co-Pd cu adaosuri de P și B cu solubilizarea ulterioară a uneia din componente [3]. Însă acest procedeu nu asigură un grad înalt de epurare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în ieftinirea procesului de obținere a straturilor semiconductoare poroase catalitic active și majorarea eficacității epurării prin distrucție a sistemelor acvatice de compuși organici greu degradabili.

25 Esența invenției constă în aceea că pe suprafața preventiv activată a substratului se depune acoperirea din aliajele de Ni-W-B sau Ni-Mo-B, iar solubilizarea electrochimică a borului se efectuează prin tratare anodică la o densitate a curentului de 10 mA/cm² cu o soluție de electrolit ce conține, % de masă:

hidroxid de sodiu	3...5
hipoclorit de sodiu	10...15.

30 Totodată, în calitate de substrat se utilizează elemente tubulare din cordierit cu porozitatea de 0,1...0,5 μm, suprafețele lor se activează cu o soluție ce conține săruri de paladiu și staniu (II) și pe ele se depune un aliaj de nichel-wolfram-bor obținut din soluția ce conține acetat de nichel, wolfram de sodiu, etilendiamină, trietanolamină, hidroxid de sodiu, borhidură de sodiu, nitrat de taliiu(I), iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 90...95°C timp de 40...60 min, sau un aliaj de nichel-molibden-bor obținut din soluția ce conține sulfat de nichel, molibdat de sodiu, pirofosfat de potasiu, trietanolamină, hidroxid de amoniu, dimetilaminoboran și nitrat de taliiu(I), iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 75...80°C timp de 60...90 min.

35 Procedeul de epurare a soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile se efectuează prin filtrarea lor prin membranele catalitice obținute conform invenției, cu o viteză de 30...50 ml/cm²·min și iradierea ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

În calitate de substrat se utilizează elemente tubulare din cordierit cu porozitatea de 0,1...0,5 μm, iar suprafețele lor se activează cu o soluție ce conține săruri de paladiu și staniu (II). Aliajul de nichel-wolfram-bor se obține din soluția ce conține, g/l:

45	acetat de nichel	8...10
	wolfram de sodiu	3...5
	etilendiamină, ml/l	8...10
	trietanolamină	2...10
	hidroxid de sodiu	până la pH 11...12
	borhidură de sodiu	1,0...1,2
50	nitrat de taliiu(I)	0,01...0,05.

Aliajul de nichel-molibden-bor se obține din soluția ce conține, g/l:

55	sulfat de nichel	25...30
	molibdat de sodiu	1,8...3,6
	pirofosfat de potasiu	40...50
	trietanolamină	2...10
	dimetilaminoboran	3,5...4,0
	hidroxid de amoniu	până la pH 9,5...10,5

MD 3165 F1 2006.10.31

4

nitrat de taliiu(I)

0,01...0,05.

Rezultatul invenției constă în formarea membranelor catalitice heterogene cu structură micro- și nanoporoasă. Formarea plasei de micropori cu caracteristici nanoporoase este condiționată de alcalinizarea electrochimică a borului în grosimea aliajului metalic depus printr-o metodă chimică, care majorează suprafața efectivă a membranei catalitice. Astfel, la suprafața și în adâncimea porilor se formează un strat subțire de oxid, ce posedă proprietăți de semiconductor și activitate catalitică înaltă, care se majorează datorită structurii pseudocristaline a metalelor polivalente care regenerează concomitent cu nichelul. În condițiile prelucrării sistemelor acvatic, ce conțin compuși organici greu degradabili, care are loc în flux de apă sub presiune, se asigură o eficacitate înaltă a distrucției catalitice și un grad majorat de epurare a apei de aceste substanțe. Comparativ cu condițiile celei mai apropiate soluții, procedeul propus este mai ieftin, mai eficient și nu necesită măști fotorezistive și nici implant de ioni cu energie mare.

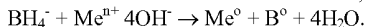
Pregătirea soluției pentru depunerea acoperirilor se efectuează prin dizolvarea prealabilă a sărurilor metalelor în apă la o anumită temperatură, apoi în soluția obținută se introduc formatori de complecși. Separat se pregătește soluția de hidroxid de sodiu sau amoniu la care se adaugă soluțiile reducătorilor, până la volumul necesar.

Elementele tubulare din cordierit sunt produse în special la fabrica Electrofarfor din Tighina. Cordieritul conține, în %: SiO_2 – 55,54; Al_2O_3 – 33,24; Fe_2O_3 – 2,04; TiO_2 – 0,99; CaO – 0,74; MgO – 7,04; K_2O – 0,08; Na_2O – 0,15.

Soluția pentru activarea catalitică a suprafeței inerte de cordierit conține, în g/l: PdCl_2 – 0,5...1,0; HCl – până la $\text{pH}=1,0\ldots1,5$.

La prelucrarea elementelor ceramice tubulare într-o astfel de soluție timp de 1...3 min are loc o reacție de oxido-reducere, rezultatul căreia este regenerarea paladiului la suprafață și în porii elementelor tubulare și oxidarea ionilor de staniu până la starea de valență (IV). Stratul subțire de paladiu format ce posedă proprietăți catalitice inițiază dezvoltarea unei reacții de depunere a aliajelor de bor-nichel.

Mecanismul de formare a acoperirilor ce conțin bor include procesul de reducere a metalelor cu structură pseudoamorfă cu formarea cristalelor cu mărimea de 15...20 Å, pe exemplul borului:



Grosimea acoperirii este determinată de durata procesului de depunere, de exemplu, timp de 60 min la încălzire se depune un strat cu grosimea de 10...15 μm . Acoperirile posedă o structură alungită, iar între nodurile rețelei cristaline se află borul redus.

Acoperirile nichel-wolfram-bor conțin 10...12 și 30...32% atomare de wolfram și bor, respectiv, iar acoperirile de nichel-molibden-bor conțin 8...10 și 10...15% atomare de molibden și bor, respectiv, iar restul este nichelul, structurile fiind nanocristaline. Wolframul și molibdenul total regenerați se includ în componența acoperirilor sub formă de soluție solidă pe matricea de nichel. Borul, fiind un produs al reacțiilor de oxido-reducere, care au loc pe suprafața catalitic activă regenerată a metalelor în procesul de regenerare a acestora, se află în componența acoperirilor în stare liberă de difundare.

Soluția alcalină de hipoclorit de sodiu, utilizată în procesul de prelucrare anodică electrochimică, este produsul industriei clorului și se găsește sub formă de deșeuri industriale, care se utilizează, în special, în stare dizolvată ca înălbitor. În aceste condiții borul în porii acoperirilor și pe suprafața acestora repede se oxidează până la ioni de BO_3^{3-} și alcalinizându-se, formează microporozitatea acoperirii cu dimensiuni nanoporoase. Suprafața metalică și cea a macroporilor în membranele formate, supusă pasivării electrodinamice cu formarea oxizilor, posedă conductibilitate semiconductoare, care este condiționată de activitatea catalitică înaltă la decurgerea proceselor de oxido-reducere.

Ținând cont de porii cu nanodimensiuni și de activitatea catalitică înaltă a lor utilizarea membranelor astfel obținute pentru epurarea sistemelor acvatic de substanțe organice greu degradabile necesită utilizarea unui regim de prelucrare în flux.

Astfel de membrane nanocatalitice cu suprafața superactivă, pot fi utilizate și în alte procese de cataliză heterogenă.

Dinamizarea proceselor de epurare a sistemelor acvatic de substanțe organice poate fi atinsă prin introducerea în compoziția apelor a oxidantului, de exemplu a peroxidului de hidrogen, și filtrarea ulterioară a soluției printr-o suprafață poroasă catalitic activă. Procesul de distrucție a substanțelor organice este dinamizat prin acțiunea fotochimică cu ajutorul radiației ultraviolete asupra suprafeței membranelor catalitice la lungimi de undă de 180...400 nm.

În aceste condiții se asigură posibilitatea transformărilor redox la epurarea sistemelor acvatic de substanțe organice din grupa hidrocarburilor clorate, pesticidelor și benzotiazolilor până la atingerea unei stări inofensive.

În prezența peroxidului de hidrogen în procesul heterogen de prelucrare a sistemelor acvatic ce conțin substanțe organice se formează un șir de radicali activi $\text{OH}^\bullet$, $\text{OH}_2^\bullet$ și $\text{O}_2^\bullet$ în urma reacțiilor de disproporționare a moleculelor de hidrogen.

MD 3165 F1 2006.10.31

5

Formarea radicalilor activi care sunt puternici oxidanți în mediul acvatic, are loc, de asemenea, în urma radiolizei moleculei de apă sub acțiunea radiației ultraviolete conform reacției: $\text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-raze} \rightarrow \text{OH}^\bullet + e_{\text{aq}}^-$. Electronul hidratat (e_{aq}^-) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$.

5 Astfel formarea radicalilor activi în prezența peroxidului de hidrogen are loc prin câteva mecanisme:
- datorită proceselor fotochimice ale catalizei heterogene, care au loc pe suprafețele micro- și nanoporoase ale nichelului și ale metalelor polyvalente – wolfram și molibden, se intensifică acțiunea catalitică prin efectul sinergetic;

10 - în urma radiolizei moleculelor de apă sub acțiunea radiației ultraviolete;
- sub acțiunea electronilor liberi hidratați;
- în rezultatul interacțiunii intrasferice a radicalilor activi.

Radicalii $\text{OH}^\bullet$ și $\text{OH}_2^\bullet$ posedă valori înalte ale energiei negative libere, în rezultat manifestând proprietăți înalte de oxidare în raport cu substanțele organice, oxidând moleculele organice conform mecanismului radicalic, cu formarea moleculei de apă conform reacției: $\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$. Radicalul $\text{O}_2^\bullet$ posedă proprietăți puternice de oxidare și de reducere, de aceea el ușor reduce compuși organici, care au proprietăți de acceptor.

15 Distrucția compușilor organici stabili, ce nu pot fi distruși prin metode biochimice tradiționale, are loc sub acțiunea radicalilor activi prin diferite mecanisme, ce depind atât de structura moleculară, cât și de metodele de epurare aplicate.

20 Astfel, membranele catalitice obținute asigură o eficacitate și productivitate înaltă a procesului de distrucție a compușilor organici și transformarea acestora în substanțe chimice inofensive.

Exemplu de realizare a invenției

25 Elementele chimice tubulare din cordierit cu porozitatea inițială de 0,1...0,5 μm au fost închise frontal, iar partea exterioară a fost supusă metalizării chimice, ce include activarea într-o soluție cu conținut de săruri de paladiu și staniu (II) și depunerea chimică ulterioară a aliajelor de nichel, wolfram și molibden regenerate cu ajutorul reducătorilor cu conținut de bor – borhidru de sodiu (soluția 1) și dimetilaminoboran (soluția 2). Compoziția soluțiilor, regimul de depunere și compoziția aliajelor este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Condiții	Soluția 1, g/l	Soluția 2, g/l
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8...10	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	25...30
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3...5	-
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8...10	1,8...3,6
Etilendiamină, ml/L	2...10	-
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	40...50
Trietanolamină, ml/L	-	2...10
NaOH	până la pH 11...12	-
NH_4OH	-	până la pH 9,5...10,5
NaBH_4	1,0...1,2	-
Dimetilaminoboran (DMBA)	-	3,5...4,0
TiNO_3	0,01...0,05	0,01...0,05
Temperatura, °C	90...95	75...80
Timpul depunerii, min	10...15	12...15
Grosimea depunerii, μm	3...5	3...5
Conținutul componentelor în aliajele depuse, %		
bor	30...32	12...15
wolfram	10...12	-
molibden	-	8...10
nichel	restul	restul

30 Acoperirile obținute au fost supuse prelucrării anodice într-un electrolit ce conține, în g/L: hidroxid de sodiu 3...5 și hipoclorit de sodiu 10...15 la densitatea curentului de 10 mA/cm². Astfel are loc alcalinizarea borului din componența aliajului metalic și descoperirea micro- și nanoporiilor, iar suprafața metalelor a fost supusă oxidării. Stratul metalic poros format la suprafața elementelor tubulare ceramice asigură membranelor astfel obținute proprietăți catalitice.

35 Experimentele comparative ale membranelor catalitice obținute au fost efectuate în condițiile de epurare distructivă a soluției apoase de benzoiazol cu conținutul inițial al acestuia de 0,1 mol/L. Procesul avea loc la iradierea concomitentă cu raze ultraviolete a suprafeței membranei cu doza de 12...20 MJ/cm²

MD 3165 F1 2006.10.31

6

și lungimea de undă de 254,3 nm cu ajutorul lămpii NOC firma Philips. Analiza conținutului de benzotiazol în apa prelucrată s-a efectuat prin metoda cromatografiei gazolichide. Concomitent s-au efectuat experimente cu membrana obținută conform celei mai apropiate soluții. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

5

Tabelul 2

Nr. d/o	Conținutul inițial al benzotiazolului în apă, mol/L	Viteza specifică de filtra-re, ml/cm ² · min	Doza specifică radia-ției ultravi-olete, mJ/cm ² · min	Tipul membranei catalitice					
				Ni-W		Ni-Mo		Conform celei mai apropiate soluții	
				Conținutul benzotia-zolului, mol/L	% epurării	Conținutul benzotia-zolului, mol/L	% epurării	Conținutul benzotia-zolului, mol/L	% epurării
1.	0,1	30	12	0,002	98	0,001	99	0,09	9
2.			20	lipsește	100	lipsește	100		
3.		50	12	0,005	95	0,005	97	0,095	10
4.			20	0,001	99	0,001	99		
5.	0,2	30	12	0,005	97,5	0,005	97,5	0,180	9
6.			20	0,002	99	0,003	98,5		
7.		50	12	0,008	96	0,007	96,5	0,190	5
8.			20	0,005	97,5	0,008	96		

Comparativ cu condițiile celei mai apropiate soluții, procedeul propus este mai ieftin, mai eficient și nu necesită măști fotorezistive și nici implant de ioni cu energie mare.

10

15

(57) Revendicări:

1. Procedeul de obținere a membranelor catalitice ce include depunerea pe un substrat a unei acoperiri din aliajul Ni-B cu solubilizarea ulterioară a uneia din componente, **caracterizat prin aceea că** suprafața substratului este preventiv activată, aliajul de nichel-bor conține suplimentar W sau Mo, iar solubilizarea borului se efectuează prin tratare anodică la o densitate a curentului de 10 mA/cm² cu o soluție de electrolit ce conține, % de masă:

hidroxid de sodiu 3...5
hipoclorit de sodiu 10...15.

2. Procedeul de obținere a membranelor catalitice conform rev.1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de substrat se utilizează elemente tubulare din cordierit cu porozitatea de 0,1...0,5 μm, iar suprafețele lor se activează cu o soluție ce conține săruri de paladiu și staniu (II).

3. Procedeul de obținere a membranelor catalitice conform rev.1, **caracterizat prin aceea că** aliajul de nichel-wolfram-bor se obține din soluția ce conține, g/l:

acetat de nichel 8...10
wolfram de sodiu 3...5
etilendiamină, ml/l 8...10
trietanolamină 2...10
hidroxid de sodiu până la pH=11...12
borhidru de sodiu 1,0...1,2
nitrat de talu(I) 0,01...0,05,

iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 90...95°C timp de 40...60 min.

4. Procedeul de obținere a membranelor catalitice conform rev. 1, **caracterizat prin aceea că** aliajul de nichel-molibden-bor se obține din soluția ce conține, g/l:

sulfat de nichel 25...30
molibdat de sodiu 1,8...3,6
pirofosfat de potasiu 40...50
trietanolamină 2...10
dimetilaminoboran 3,5...4,0

40

MD 3165 F1 2006.10.31

7

hidroxid de amoniu până la pH=9,5...10,5
nitrat de talii(I) 0,01...0,05,

iar depunerea lui se efectuează la temperatura de 75...80°C timp de 60...90 min.

5. Procedeu de epurare a soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile care include
5 filtrarea lor prin membrane catalitice la iradiere ultravioletă, **caracterizat prin aceea că** se utilizează
membranele catalitice obținute conform revendicărilor 1-4, iar filtrarea se efectuează cu o viteză de
30...50 ml/cm²-min și iradierea ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Витязь П.А., Капцевич В.М., Костронов А.Г. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. Москва, Металлургия, 1993, с. 162-169
2. Molinari R., Mungari M., Di Paola A., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. Catalysis today, v. 55, 2000, p. 71-78
3. MD 1830 G2 31.07.2002.

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

CIOCÂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0275		
(22) Data depozit: 2005.09.15		
(51) ⁸ : Int.Cl: <i>B01J 37/02</i> (2006.01) <i>B01J 21/02</i> (2006.01) <i>B01J 23/30</i> (2006.01) <i>B01J 23/755</i> (2006.01) <i>C02F 1/32</i> (2006.01) <i>B01D 29/35</i> (2006.01) Titlul : Procedeu de obținere a membranelor catalitice și procedeu de epurare a soluțiilor apoase de impurități organice greu degradabile (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: “membrane catalitice”, aliaje, “iradiere ultravioletă” b) limba engleză: “catalytic membranes”, alloys, “ultraviolet irradiation”		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. ⁸ Int. Cl. ⁸ <i>B01J 37/02</i> (2006.01); <i>B01J 21/02</i> (2006.01); <i>B01J 23/30</i> (2006.01); <i>B01J 23/755</i> (2006.01); <i>C02F 1/32</i> (2006.01); <i>B01D 29/35</i> (2006.01) MD 1995-2005 EA 1996-2005 SU 1970-1992		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Витязь П.А., Капцевич В.М., Костронов А.Г. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. Москва, Металлургия, 1993, с. 162-169	1
A	2. R. Molinari, M. Mungari, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. Catalysis today, v. 55, 2000, p. 71-78	2,5
A	3. MD 1830 G2 31.07.2002.	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		18.08.2006
Examinatorul		Alexandru CIOCARLAN