



MD 2605 C2 2004.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2605** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) **Int. Cl.⁷**: A 61 L 27/04, 27/30

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2004 0106 (22) Data depozit: 2004.05.06	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.11.30, BOPI nr. 11/2004
(71) Solicitant: NICOLAU Gheorghe, MD (72) Inventatori: NICOLAU Gheorghe, MD; GOREA Oleg, MD; GOREA-NICOLAU Artemisia, MD; RUSU Victor, MD; AVERBUCH Felix, IL (73) Titular: NICOLAU Gheorghe, MD	

(54) **Procedeu de creare a suprafeței biocompatibile pe implanturile din titan și aliajele lui**

(57) **Rezumat:**

¹
Invenția se referă la medicină, și anume la tehnica medicală și este destinată pentru tratarea suprafeței implantului din titan și aliajele acestuia.

Esența invenției constă în aceea că implantul se supune oxidării anodice în soluție de KCl de 4...16%, utilizând curent continuu cu intensitatea de

²
5 0,5...2,0 A și tensiunea de 10...50 V, la temperatura de 20...30°C în decurs de 4...20 min.

Revendicări: 1

Figuri: 3

10

MD 2605 C2 2004.11.30

Descriere:

Invenția se referă la medicină, și anume la tehnica medicală și este destinată pentru tratarea suprafeței implantului din titan și aliajele acestuia.

În prezent pentru fabricarea implanturilor în medicină se folosește pe scară largă titanul, care posedă proprietatea de biocompatibilitate. Această proprietate a titanului se manifestă datorită prezenței stratului de oxizi, de preferință a bioxidului de titan, pe suprafața lui (Heoly K.E., Ducheyne P.D., Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro. Biomaterials, 13, 553-61, 1992). Procesele chimice și biochimice, care se produc la granița titan - os, sunt condiționate anume de acest strat de oxizi și nu de metal ca atare. Întrucât adeziunea biomoleculelor la implant depinde fundamental de relieful și starea suprafeței lui, savanții tratează implanturile prin diverse metode pentru obținerea unei suprafețe optimale. Particulele reliefului suprafeței, apropiate după mărimea lor de biomolecule, creează condiții optimale de formare nu numai a legăturilor chimice, ci și a legăturilor Van-der-Vaals.

Este cunoscut procedeul de tratare a implantului care include polizarea electrochimică și pasivarea ulterioară a suprafeței lui [1]. Pentru polizarea electrochimică se folosește următoarea compoziție a electrolitului, în ml: acid sulfuric – 600, acid fluorhidric – 250, acid nitric – 100, apă – 50 și se respectă condițiile: tensiunea – 5...10 V, intensitatea curentului – 10...20 A, catodul – plumb, temperatura – 80...90°C, durata polizării – 10...15 s, anodul – titan. După polizarea implantului se efectuează pasivarea suprafeței lui. Implantul este scufundat în soluție de acid nitric de 20...40% la temperatura de 49...59°C.

Dezavantajul procedeuului indicat constă în aceea că la această tratare pe suprafața implantului nu se creează relieful potrivit pentru osteointegrarea favorabilă. Se știe că osteointegrarea favorabilă se atinge la implantul cu dimensiunile reliefului suprafeței de 2...7 μm. În soluția de acid nitric la concentrația de aproximativ 40% și la temperatura de aproximativ 50°C se produce dizolvarea parțială a titanului, obținându-se atenuarea suprafeței implantului, ceea ce conduce în cele din urmă la formarea unei suprafețe cu rugozitate mare. Printre dezavantajele acestui procedeu trebuie de menționat și condițiile instabile de tratare a implantului. Chiar și o schimbare neînsemnată a concentrației acidului și a temperaturii tratării influențează asupra calității suprafeței implantului. De aceea obținerea unei reproduceri bune a suprafeței implantului este practic imposibilă.

Este cunoscut, de asemenea, procedeul de tratare a suprafeței implanturilor și protezelor din titan și alte materiale, caracterizat prin aceea că implantul se tratează în serie și separat cu trei acizi diferiți: cu fluorură de hidrogen la concentrația de 15% în decurs de 30 s, cu acid sulfuric la concentrația de 97% și temperatura de 70°C în decurs de 3 min și cu acid clorhidric la concentrația de 36,5% și temperatura de 70°C în decurs de la 3 până la 5 min, totodată după tratarea cu acid clorhidric suprafața se neutralizează cu carbonat de sodiu în decurs de la 5 până la 50 s fără agitare, apoi tratarea se termină cu spălări ulterioare în apă neionizată și, opțional, se utilizează tratarea cu ultrasunet, în care suprafața rugoasă a implantului menționat sau a protezei se acoperă cu un strat de plasmă, bogată în factori de creștere, obținută din sângele pacientului [2].

Dezavantajul procedeuului indicat constă în aceea că stratul de plasmă, cu care se acoperă implantul după tratarea lui cu acizi, mecanic poate fi ușor distrus la implantare. Mai mult decât atât, dimensiunile reliefului suprafeței nici pe departe nu corespund mărimilor optimale. Titanul este sensibil la fluorura de hidrogen și începe să se dizolve în ea la concentrația de 1%. Concentrația de 15% a fluorurii de hidrogen, care este folosită de către autori, este prea mare și în aceste condiții are loc o dizolvare considerabilă a titanului pentru durata de dizolvare nu prea mare – 30 s. În continuare se efectuează dizolvarea titanului în soluții concentrate de acizi sulfuric și clorhidric la o temperatură înaltă. În toate aceste trei cazuri are loc dizolvarea titanului și drept rezultat se obține o suprafață netedă care se acoperă cu un strat de plasmă. Cu toate că acest strat conține factori de creștere, însă din cauza lipsei rugozității corespunzătoare și a prezenței riscului desprinderii învelișului dat osteointegrarea favorabilă este puțin problematică. Nu este clară și repetarea aceluiași proces (dizolvarea) în trei acizi diferiți. O astfel de tratare micșorează anatomicitatea implantului. Obținerea unor suprafețe reproductibile de asemenea este foarte complicată, deoarece procesul dizolvării titanului în acid clorhidric și, în special, în fluorură de hidrogen se produce atât de rapid încât o eroare chiar de 1 secundă va influența asupra calității titanului dizolvat de pe suprafața implantului.

Este cunoscut, de asemenea, procedeul de tratare a suprafeței implanturilor care constă în aceea că pe baza titanică a implantului prin metoda de depunere cu ajutorul plasmă se aplică un sistem de învelișuri din patru straturi - două straturi de titan sau hidrură de titan cu dispersitate și grosime diferite, al treilea strat din amestec mecanic de titan sau hidrură de titan sau hidroxiapatit cu raportul de respectiv 60...80% și 20...40% de masă și stratul exterior din hidroxiapatit. Pentru majorarea

rigidității mecanice a implantului depunerea cu ajutorul plamei se efectuează în straturi la regimuri diferite, care asigură trecerea lină de la structura titanului compact la structura stratului bioactiv [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în riscul desprinderii stratului, cu atât mai mult că în
5 procedeul dat implantul se acoperă cu patru straturi. În opinia multor autori, întotdeauna există riscul desprinderii stratului indiferent de procedeu utilizat de depunere din exterior. Aplicarea temperaturii înalte, de asemenea, sporește riscul interacțiunii titanului cu azotul și descompunerea hidroxiapatitului.

Mai este cunoscut procedeu de tratare a implantului intraosteal stomatologic cu înveliș stratificat bioactiv depus cu ajutorul plamei [4]. Procedeu se efectuează prin metoda depunerii cu ajutorul
10 plamei pe baza titanică a implantului a unui sistem de învelișuri cu dispersitate și grosime diferite, care constă din cinci straturi: primele două din titan sau hidru de titan, altele două straturi din amestec de titan sau hidru de titan cu hidroxiapatit de calciu, care se deosebesc prin conținutul componentelor în straturi, și cel exterior, al cincilea strat, din hidroxiapatit de calciu. Depunerea se efectuează în straturi la regimuri diferite, care asigură trecerea lină de la structura compactă a bazei
15 titanice a implantului printr-un sistem stratificat de acoperire tranzitorie la un strat superficial, poros, biologic activ și subtil.

Dezavantajele procedurii menționate constă în riscul desprinderii stratului.

Este cunoscut, de asemenea, procedeu de fabricare a implantului care constă în aceea că se aplică învelișuri pe implantul din titan, care se amplasează în camera unei instalații tehnologice de atomizare
20 cu vid. Implantul după curățirea ionică se încălzește în descărcare luminescentă în intervalul de 250...400°C în vid de cel puțin 10^{-22} Pa, după care prin atomizarea magnetronică a obiectivului tantalit în amestec de argon cu oxigen se atomizează pelicula de oxid de tantal Ta_2O_5 . Atomizarea obiectivului tantalit poate fi efectuată în amestec de argon la presiunea parțială de 10^4 ...1 Pa și oxigen cu presiunea parțială necesară pentru formarea oxidului stoichiometric Ta_2O_5 [5].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că, indiferent de procedeu utilizat la aplicarea
25 peliculei pe suprafața implantului, întotdeauna există riscul desprinderii învelișului depus. Lipsesc datele analizei chimice, care pot confirma că într-adevăr se formează oxidul de tantal cu compoziția Ta_2O_5 . Cantitatea utilizată de oxigen, care teoretic este suficientă pentru formarea Ta_2O_5 încă nu dovedește că anume acest oxid se formează în practică. Este dificil de presupus dimensiunile reliefului peliculei aplicate și cu atât mai mult proprietățile de osteointegrare a implantului.

Este cunoscut de asemenea procedeu de formare a învelișului bioactiv pe implant care include
30 curățirea suprafeței implantului și aplicarea învelișului în microregim de oxidare cu arc electric în prezența substanței (substanțelor) bioactive, care formează învelișul bioactiv, implantul fiind executat din titan, aluminiu [6]. Dezavantajul acestui procedeu constă în complexitatea realizării lui.

Soluția cea mai apropiată pentru invenția revendicată o constituie procedeu de creare a suprafeței
35 biocompatibile pe implanturile din titan și aliajele lui care constă în aceea că implantul din titan se amplasează în electrolit (soluție de acid ortofosforic) și prin metoda oxidării anodice cu ridicarea lentă a tensiunii de la 400 la 1000 V, la frecvența de 50...250 Hz se conduce curentul de impulsuri, la durata impulsului de până la 0,01 s și puterea de până la 1600 W pe implant se creează un înveliș
40 biocompatibil cu grosimea reglabilă de 1...6 μ m în decurs de 20 min[7].

Referitor la procedeu descris mai sus trebuie de menționat următoarele. În experimentele noastre de asemenea a fost utilizat acidul fosforic și diverse aparate, dar noi nu am reușit să ridicăm tensiunea până la aceste valori de 400...1000 V, aceasta se datorează faptului că acidul fosforic este un
45 electrolit slab. În experimentele efectuate de asemenea am obținut pe suprafața implantului o peliculă de la culoarea galbenă la culoarea bronzului (în dependență de condiții), dar această peliculă se caracterizează prin aceea că suprafața ei este aproape netedă, adică la drept vorbind dimensiunile bune în ce privește rugozitatea lasă de dorit. De aceea autorii într-adevăr au obținut o peliculă cu grosimea de 1...6 μ m, însă dimensiunile reliefului suprafeței sunt problematice.

Pentru reducerea riscului coroziunii se recomandă de a mări perioada pasivării suprafeței
50 implantului. Anume în acest scop se recomandă oxidarea anodică, acoperirea suprafeței cu nitrură sau carbură de titan cu ajutorul plamei sau prin alte metode. Acoperirea implantului prin diferite metode cu un strat de ceramică, cu oxid de aluminiu și/sau alte particule, conduce la obținerea reliefului suprafeței de mărimea 25...450 μ m. În plus, la pulverizare se creează o temperatură înaltă, din care cauză se formează produse de descompunere a ceramicii. De aceea pe suprafața implantului pe lângă
55 particulele de ceramică se obține fosfat de calciu, oxid de calciu etc. În prezent nici un procedeu tehnologic nu asigură acoperirea implantului cu un strat de ceramică pură. În opinia noastră numai la utilizarea metodelor chimice și electrochimice se poate crea reliefurile optime ale suprafeței implantului, de aceea ele au superioritate față de alte metode. Astfel, apare necesitatea elaborării și perfecționării metodelor chimice și/ sau electrochimice existente în vederea obținerii reliefului suprafeței de
60 aproximativ 3...7 μ m, care este cel mai favorabil pentru integrarea implantului cu osul. Nu mai puțin

însemnată este și obținerea pasivării înalte a suprafeței implantului și menținerea energiei superficiale înalte a acestuia.

Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în obținerea unui înveliș stabil, în sensul chimic și biologic, cu rugozitate optimală, care asigură regenerarea completă a țesutului osos.

5 Problema se soluționează prin aceea că implantul se supune oxidării anodice în soluție de KCl de 4...16% utilizând curent continuu cu intensitatea de 0,5...2,0 A și tensiunea de 10...50 V, la temperatura de 20...30°C în decurs de 4...20 min.

Prin utilizarea procedurii propus de tratare a implantului pe suprafața titanului se formează un strat de bioxid de titan (rutil), conform analizei chimice obținute cu ajutorul detectorului EAX al
10 microscopului VEGA TS 1500 MM. La formarea acestui strat se utilizează însuși titanul implantului, de aceea acest strat se menține pe implant foarte rigid. Astfel se exclude riscul desprinderii acestuia de pe suprafața implantului. În toate celelalte cazuri straturile de oxid de titan, titan, hidrură de titan, hidroxiapatit etc., se depun din exterior pe suprafața implantului, de aceea se menține riscul desprinderii stratului depus. Se exclude de asemenea posibilitatea impurificării stratului superficial al
15 implantului cu diferite impurități, produse de descompunere a ceramicii, hidroxiapatit (formate la temperaturi înalte), azotul din aer etc., din cauza că au fost utilizate numai KCl, titan pur chimic și temperatura obișnuită. În scopul excluderii riscului apariției coroziunii electrochimice din cauza impurităților posibile în titan a fost folosit titan cu un grad de puritate de 99,84%. Acest tip de coroziune este posibil deoarece la granița implant - os apar curenți microgalvanici.

20 Rezultatul invenției propuse constă în obținerea unui înveliș pe suprafața implantului din titan care exclude riscul desprinderii și coroziunii electrochimice ulterioare.

Invenția este explicată pe fotografiile din fig. 1-3, care prezintă:

- fig. 1, cea mai apropiată de catod parte a anodului;
- fig. 2, suprafața implantului după oxidarea anodică;
- 25 - fig. 3, suprafața implantului mărită de 2000 ori.

Implanturile au fost fabricate cu utilizarea tehnologiei de tratare la rece, care exclude posibilitatea impurificării titanului – procese care au loc la prelucrarea titanului la temperaturi înalte.

Pentru obținerea dimensiunilor optime și a reliefului uniform al suprafeței implantului s-a aplicat metoda oxidării anodice. În calitate de electrolit s-a utilizat soluție de clorură de potasiu de
30 4...16%. Acest electrolit a fost ales pentru conductibilitatea electrică înaltă, ceea ce micșorează încălzirea soluției cu curent.

La etapa preliminară a experimentului s-a folosit o celulă electrolică obișnuită, care este constituită din catod, executat din titan, nichel sau grafit și anod, în calitate de anod folosindu-se implantul din titan. Raportul suprafețelor catodului și anodului (Sk:Sa) constituia aproximativ 1:1 și
35 2:1. Scopul experimentelor a fost studierea influenței naturii catodului și a raportului Sk/Sa asupra reliefului suprafeței implantului. Rezultatele acestor experimente au demonstrat că nici natura, nici raportul suprafețelor electrozilor practic nu influențează asupra formării reliefului suprafeței anodului (implantului). În toate cazurile au fost obținute rezultate identice. Experimentele au demonstrat influența distanței de la catod până la anod asupra suprafeței formate a implantului. Relieful format nu
40 este uniform pe toată suprafața implantului. Pe relieful suprafeței, care este mai aproape de catod, se formează particule de dimensiuni mari în comparație cu particulele formate pe partea opusă (catodul) a implantului. Probabil acest fapt se explică prin aceea că rezistența electrolitului în jurul anodului nu este uniformă din cauza câmpului electromagnetic apărut între electrozi.

Pentru verificarea acestei ipoteze oxidarea anodică s-a efectuat un timp mai îndelungat. Într-adevăr, cea mai apropiată de catod parte a implantului se distruge în cele din urmă, pe când pe partea opusă catodului, pe suprafața anodului, se formează numai particule voluminoase ale reliefului (fig.
45 1).

Fig. 1. Cea mai apropiată de catod parte a anodului: KCl=10%, T=18 min, I=1,5 A/cm², V=15 V, Sk:Sa=2:1.

50 Catodul reprezintă o placă din nichel.

Pentru excluderea efectelor menționate și pentru obținerea unui relief uniform, precum și pentru standardizarea condițiilor de tratare a suprafeței implanturilor a fost creată o celulă electrolică nouă constituită dintr-un vas din sticlă sau teflon (în dependență de electrolitul aplicat) de formă cilindrică cu volumul de 100 cm³, amplasat în alt vas din masă plastică pentru termostatare. Întrucât procesele
55 ce au loc pe electrozi depind și de temperatură este necesar ca ele să se producă la o temperatură constantă pentru obținerea suprafeței constante și reproductibile a implantului. De asemenea a fost confecționat un catod nou din nichel de formă cilindrică cu diametrul de 3 cm pentru asigurarea rezistenței egale și uniforme a electrolitului pe toată suprafața implantului. Pentru aceasta anodul (implantul) se instalează în centrul acestui cilindru (catod). Celula este prevăzută și pentru malaxarea electrolitului cu ajutorul unui malaxor magnetic. Necesitatea malaxării electrolitului se explică prin
60 aceea că pe suprafața anodului (implantului) la oxidarea anodică sporește concentrația titanului

MD 2605 C2 2004.11.30

6

dizolvat, care poate modifica rezistența electrolitului și, prin urmare, rapiditatea proceselor electro-dice, ceea ce poate influența asupra reliefului suprafeței implantului.

5 Toate experimentele ulterioare au fost efectuate în această celulă. A fost cercetată dependența dimensiunilor reliefului suprafeței implantului (anodului) de durata oxidării anodice. Datele obținute sunt prezentate în tabel.

Tabel

Dependența dimensiunilor reliefului de durata oxidării anodice

Nr.	Durata oxidării anodice, min	Dimensiunile reliefului, μm	Observații
1	4	4...14	Relief uniform pe toată suprafața implantului
2	5	3...14	Relief uniform pe toată suprafața implantului
3	6	3...10	Relief uniform pe toată suprafața implantului
4	10	3...10	Relief mai puțin uniform
5	20	3...20	Relief mai puțin uniform

10 Conform datelor obținute observăm că la oxidarea anodică în decurs de 6 min se formează relieful suprafeței cu dimensiuni apropiate de valorile teoretice ale dimensiunilor suprafeței implanturilor.

15 Procedeul revendicat se efectuează în felul următor. Implantul se amplasează în soluție de KCl de 4...16%. Apoi prin metoda oxidării anodice se conduce curent continuu cu intensitatea de 0,5...2,0 A și tensiunea de 10...15 V, la temperatura de 20...30°C în decurs de 4...20 min. La utilizarea soluției de KCl cu concentrația mai mică de 4% sau mai mare de 16% se produce o schimbare considerabilă a proceselor electro-dice, ceea ce influențează negativ asupra reliefului suprafeței implantului. Utilizarea intensității curentului de cel puțin 0,5 A sau de cel mult 2,0 A și a tensiunii de cel puțin 10 V sau de cel mult 50 V conduce la schimbarea duratei de oxidare anodică, ceea ce de asemenea se manifestă negativ asupra reliefului suprafeței implantului. Același lucru putem spune și despre temperatura la care se efectuează procedeul revendicat. Regimul-limită este cuprins între 20...30°C.

20 În fig. 2 este prezentată fotografia suprafeței implantului după oxidarea anodică în condiții optime: electrolitul - soluție de KCl de 10%, curent continuu cu intensitatea de 1,5 A și tensiunea de 15 V; temperatura de 20°C; timpul de oxidare 6 min.

25 Fig. 3. Suprafața implantului mărită de 2000 ori: soluție de KCl de 10%, $T=6$ min; $t=20\pm0,2^\circ\text{C}$; $I=1,5\text{ A/cm}^2$; $V=15\text{ V}$.

Din datele obținute putem concluda că la respectarea condițiilor menționate mai sus se formează un relief uniform cu dimensiuni care pot asigura integrarea calitativă a implantului cu osul.

MD 2605 C2 2004.11.30

7

(57) Revendicare:

- 5 Procedeu de creare a suprafeței biocompatibile pe implanturile din titan și aliajele lui care constă în aceea că implantul se supune oxidării anodice în soluție de KCl de 4...16%, utilizand curent continuu cu intensitatea de 0,5...2,0 A și tensiunea de 10...50 V, la temperatura de 20...30°C in decurs de 4...20 min.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Применение имплантатов в стоматологии. Методические рекомендации. Москва, Министерство здравоохранения СССР, 1986, с. 10-11
2. EA 003728 B1 28.08.2003
3. RU 2074674 C1 10.03.1997
4. RU 2146535 C1 20.03.2000
5. RU 96124815 A 27.02.1999
6. RU 2194536 C2 20.12.2002
7. RU 2192892 C2 20.11.2002

Şef Secție:

GUŞAN Ala

Examinator:

TIMONIN Alexandr

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 2605 C2 2004.11.30

8

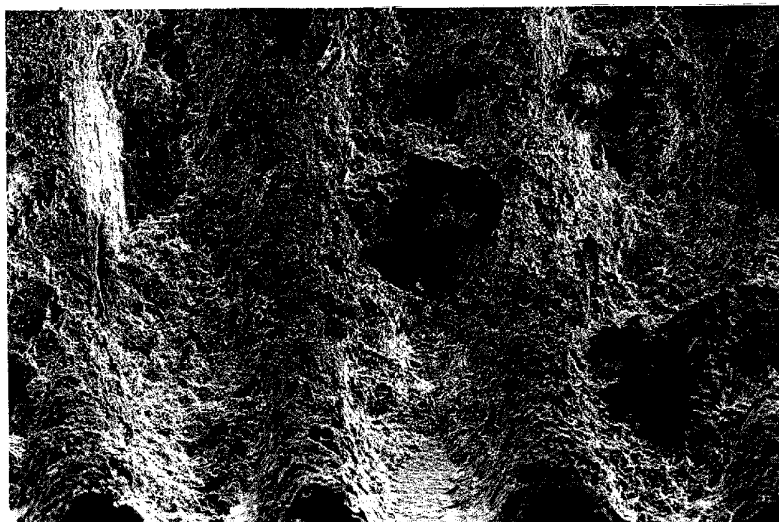


Fig. 1

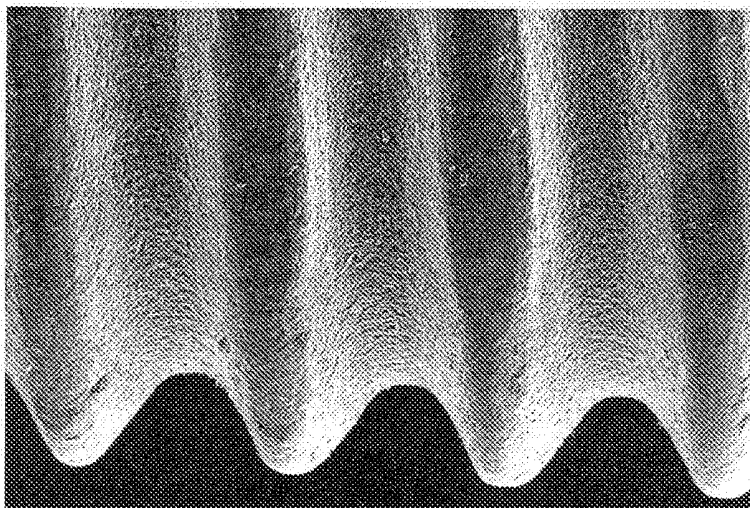


Fig. 2

MD 2605 C2 2004.11.30

9

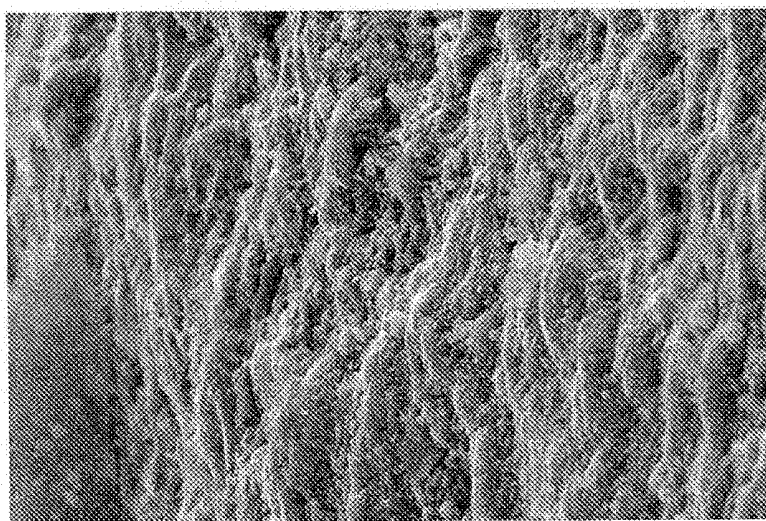


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0106	
(22) Data depozit: 2004.05.06	
(51) ⁷ : A 61 L 27/04, 27/30 Alți indici de clasificare: (54) Titlul: Procedeu de creare a suprafeței biocompatibile pe implanturile din titan și aliajele lui (71) Solicitantul: NICOLAU Gheorghe, MD Termeni caracteristici: a) limba română: implant, electrolit, имплант, электролит b) limba engleză: implantate, electrolyte	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ : A 61 L 27/04, 27/30	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării) Применение имплантатов в стоматологии. Методические рекомендации. Москва, Министерство здравоохранения СССР, 1986, с. 10-11	
1.Применение имплантатов в стоматологии. Методические рекомендации. Москва, Министерство здравоохранения СССР, 1986, с. 10-11.	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
(RU) BD FIPS: http://www.fips.ru/russite/ Oficiul European de Brevete: http://ep.espacenet.com EAPO: http://www.eapo.org/private/ Патентный фонд: ЕАПВ, ВОИС, ЕПВ, Евразия, GlobalPat, Япония, JOPAL (US) BD USPTO: http://www.uspto.gov/patft/index.html (MD) Baza de date naționale: 1994-2004.09.13 Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ): http://www.viniti.ru/index.shtml	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categori A*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	RU 2027800 C1 27.01.1995	1
A	RU 2027800 C1 27.01.1995	1
A	RU 2074674 C1 10.03.1997	1
A	RU 96124815 A 27.02.1999	1
A	RU 2146535 C1 20.03.2000	1
A	RU 2194536 C2 20.12.2002	1
A	RU 2192892 C2 20.11.2002	1
A	EA 002948B1 26.12.2002	1
A	EA 003728B1 28.08.2003	1
A	EA 200100384 A1 29.08.2002	1
A	EA 200200918 A1 27.02.2003	1
☐ Documentele următoare sunt indicate in rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau 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 când 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 divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării: 2004.09.13		
Examinatorul:		TIMONIN Alexandr