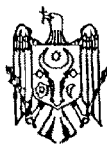




MD 4159 C1 2012.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4159** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int.Cl: *C25D 21/18* (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2010 0117 (22) Data depozit: 2010.10.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.03.31, BOPI nr. 3/2012
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat și poate fi utilizată în producția galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

Procedeul, conform invenției, include reducerea electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) prin prelucrarea electrolitului în condiții de flux pe catod volumic poros penetrabil, totodată în calitate de catod volumic poros penetrabil se utilizează nichel spumat cu grosimea de 0,5...1,5 cm, mărimea porilor de 0,25...1,00 mm și suprafața specifică de 1000...6000 m²/m³, cu suprafața interioară a porilor modificată cu aliaj de

2
nichel-reniu, aplicat prin depunerea chimico-catalitică dintr-o soluție, conținutul reniului în aliaj fiind de 10...12% mas., iar în calitate de anod se utilizează titan, placat cu dioxid de ruteniu. Procesul de reducere electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) se efectuează în condiții de recirculare a electrolitului cu viteza fluxului prin catod de 1...2 L/m²·s și densitatea catodică specifică a curentului continuu de 10...20 A/dm².

Revendicări: 2

MD 4159 C1 2012.10.31

(54) Process for electrochemical regeneration of the oxidized iron plating electrolyte

(57) Abstract:

1 The invention relates to a process for electrochemical regeneration of the oxidized iron plating electrolyte and can be used in electroplating industry for restoration of worn parts of machines and mechanisms.

The process, according to the invention, comprises the selective electrochemical reduction of Fe(III) to Fe(II) by its treatment under flow conditions on volume-porous flow cathode, at the same time as volume-porous flow cathode is used foamed nickel of a thickness of 0.5...1.5 cm, pore size of 0.25...1.00 mm and specific surface of

2 1000...6000 m²/m³, with the inner surface of pores modified with nickel-rhenium alloy, applied by chemico-catalytic precipitation from a solution, the rhenium content in the alloy being of 10...12 mass %, and as anode is used titanium, plated with ruthenium dioxide.
5 The process of selective electrochemical reduction of Fe(III) is carried out under electrolyte recirculation conditions with the flow velocity through the cathode of 1...2 L/m²·s and the specific cathode density of the direct current of 10...20 A/dm².

Claims: 2

(54) Способ электрохимической регенерации окисленного электролита железнения

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способу электрохимической регенерации окисленного электролита железнения и может быть использовано в гальваническом производстве для восстановления изношенных деталей машин и механизмов.

Способ, согласно изобретению, включает селективное электрохимическое восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) путем обработки электролита в проточных условиях на объемно-пористом проточном катоде, при этом в качестве объемно-пористого проточного катода используют пеноникель толщиной 0,5...1,5 см, размерами пор 0,25...1,00 мм, удельной поверхностью 1000...6000 м²/м³, с модифи-

2 цированной внутренней поверхностью пор сплавом никеля-рений, наносимом химико-каталитическим осаждением из раствора, содержание рения в сплаве 10...12% масс., а в качестве анода используется титан, плакированный диоксидом рутения.
5 Процесс селективного электрохимического восстановления ионов трехвалентного железа проводят в условиях рециркуляции электролита со скоростью потока через катод 1...2 л/м²·с и удельной катодной плотности постоянного тока 10...20 А/дм².

П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat și poate fi utilizată în producția galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

- 5 Este cunoscut procedeu de regenerare a electroliților ușor oxidabili pentru depunerea electrochimică a fierului, care include trecerea acestora prin electrodul volumic poros penetrabil. Depunerea acoperirilor de fier are loc din electroliții ce conțin compuși ai fierului bivalent, care au tendințe de oxidare până la fier trivalent din cauza unui șir de factori ce se manifestă la prepararea electroliților noi sau în procesul exploatării lor, mai ales la întreruperile de lungă durată de funcționare a electroliților, din cauza oxigenului, care se degajă în timpul proceselor anodice. Tendința de oxidare a electroliților ce conțin ioni de Fe(II) este cu atât mai mare, cu cât este mai înaltă temperatura și cu cât este mai mică aciditatea electrolitului. Prezența în electrolit a unui număr sporit de ioni de Fe(III) duce la alcalinizarea și formarea de hidroxizi în vecinătatea catodului cu formarea particulelor coloidale de hidroxid de fier(III), care în zona de electrocristalizare se includ în sediment și înrăutățesc calitatea lui. Aceasta duce la perturbarea întregului proces galvanic de depunere. Procesul de regenerare a electroliților oxidați conform procedurii se realizează prin electroliză, care are loc în blocul electrodic încorporat în băile galvanice funcționale. În urma proceselor electrodice la suprafața catodului și în vecinătatea lui la 20 degajarea hidrogenului au loc procese care duc la reducerea selectivă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că regenerarea are loc la viteze mici ale fluxului electrolitului și în imposibilitatea intensificării procesului din cauza densităților mici de curent la electroliză.

- 25 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase, care include reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) pe electrozi volumici poroși penetrabili, unde în calitate de electrozi se utilizează materiale fibrocarbonice. Procesul de electroliză are loc la un regim al curentului periodic pulsativ în două etape. Reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) are loc în domeniul potențialelor de la +0,6 până la -0,5 V (recalculat la un electrod normal de hidrogen), în același timp supratensiunea înaltă de degajare a hidrogenului pe grafit se află în afara limitelor acestor potențiale, care constituie -0,6...-0,65 V [2].

- 30 Dezavantajele procedurii cunoscute constau în aceea că hidrogenul nu participă la procesul de reducere a ionilor de Fe(III) până la Fe(II), ceea ce duce la diminuarea indicilor de eficacitate a procesului de regenerare a electroliților oxidați.

Totodată, acest procedeu necesită aplicarea unor aparate nestandarde de redresare a curentului în impulsuri, care nu sunt produse în industrie, include un consum sporit de energie cu un coeficient redus de utilizare a energiei electrice.

- 40 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în intensificarea procesului de regenerare, majorarea eficacității și diminuarea cheltuielilor energetice.

- Problema se soluționează prin aceea că procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat include reducerea electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) prin prelucrarea acestuia în condiții de flux pe catod volumic poros penetrabil. În calitate de catod volumic poros penetrabil se utilizează nichel spumat cu grosimea de 0,5...1,5 cm, mărimea porilor de 0,25...1,00 mm și suprafața specifică de 1000...6000 m²/m³, cu suprafața interioară a porilor modificată cu aliaj de nichel-reniu cu supratensiune redusă de degajare a hidrogenului, aplicat prin depunerea chimico-catalitică dintr-o soluție, conținutul reniului în aliaj fiind de 10...12% mas., iar în calitate de anod se utilizează titan, placat cu dioxid de ruteniu, cu supratensiune înaltă de degajare a 50 oxigenului. Procesul de reducere electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) se efectuează în condiții de recirculare a electrolitului cu viteza fluxului prin catod de 1...2 L/m²·s și densitatea catodică specifică a curentului continuu de 10...20 A/dm². Depunerea chimico-catalitică a aliajului de nichel-reniu se efectuează dintr-o soluție, ce conține, în g/L:

sulfat de nichel (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	30...35
perrenat de potasiu (KReO ₄)	5...6
pirofosfat de potasiu (K ₄ P ₂ O ₇)	90...100
dimetilaminoboran (C ₂ NBH ₁₀)	1...3
nitrat de talii (TlNO ₃)	0,001...0,002,

totodată depunerea se efectuează la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, temperatura de 70...80°C, pH=10...11 și raportul dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, cu leșierea ulterioară a borului într-o soluție ce conține, în g/L:

hidroxid de sodiu (NaOH) 300...400

fosfat de sodiu (Na₃PO₄) 10...15

la temperatura de 130...145°C timp de 1...3 min.

- 5 Rezultatul tehnic constă în intensificarea procesului de regenerare, majorarea eficacității și diminuarea cheltuielilor energetice.

Rezultatul tehnic se datorează utilizării materialelor volumice poroase fără acumulare din nichel spumat care asigură stabilitatea înaltă a electrozilor, iar modificarea suprafeței poroase a acestora cu aliaj de nichel-reniu prin depunerea chimico-catalitică duce la
10 diminuarea considerabilă a supratensiunii de degajare a hidrogenului în domeniul potențialelor -0,1...-0,4 V, care se află în domeniul potențialului reacției electrochimice de oxido-reducere Fe(III) → Fe(II). Totodată, hidrogenul în calitate de reducător activ, de rând cu reacția electrochimică, devine un agent suplimentar pentru reducerea ionilor de Fe(III) în electrolitul de fierare, ceea ce mărește eficacitatea procesului de regenerare. În legătură
15 cu aceasta, datorită suprapunerii acestor două procese redox, randamentul total de curent al reacției de reducere a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) crește substanțial. Aceasta diminuează cheltuielile energetice pentru procesul de electroliză și, concomitent, mărește eficacitatea procesului de regenerare a electrolitului oxidat.

Astfel, procesul de regenerare pe electrod decurge prin două mecanisme: reducerea nemijlocită a ionilor de Fe(III) pe electrod conform schemei $\text{Fe(III)} + e \rightarrow \text{Fe(II)}$, sau este
20 legat de descărcarea ionilor de hidrogen, care are loc printr-un șir de reacții: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$, care în continuare prin reacția de recombinație formează molecule de hidrogen: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$, sau prin desorbția electrochimică conform reacției lui Heyrovsky: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_{\text{ads}} + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Însă în prezența ionilor de Fe(III) în electrolit prevalează procesul de interacțiune a
25 hidrogenului atomic în perioada descărcării lui conform schemei $\text{Fe(III)} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+$. Aceasta contribuie la majorarea eficacității procesului de regenerare din contul desfășurării concomitente a două procese redox de reducere a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) – electrochimic și chimic, conform descrierii mecanismelor ambelor procese și condiționează majorarea randamentului total de curent.

30 Este important în procesul electrochimic materialul anodului – titan placat cu dioxid de ruteniu (ORTA), care se produce industrial. Astfel de electrozi posedă supratensiune înaltă de degajare a oxigenului la electroliză, de aceea în limitele densităților de curent indicate nu se atinge potențialul degajării lui ca oxidant, ceea ce micșorează posibilitatea formării repetate a ionilor de Fe(III) în electrolit.

35 Metalele spumate, în special nichelul, se produc în industria metalurgică prin diferite metode, inclusiv prin injectarea gazelor inerte în metalul topit sau prin stimularea formării locale a gazelor la introducerea reactivului pentru degajarea gazelor (de exemplu TiH₂), datorită cărui fapt se formează o structură celulară cu pori străpunși. Grosimea aleasă a catodului din nichel spumat de cca 0,5...1,5 cm cu mărimea porilor de 0,25...1,0 mm și
40 suprafața specifică de 1000...6000 m²/m³ sunt optime, la micșorarea lor scade eficacitatea procesului electrochimic, iar majorarea condiționează diminuarea polarizării în interiorul electrodului.

Soluția pentru depunerea aliajului nichel-reniu-bor se pregătește astfel. Preliminar se dizolvă în apă distilată fierbinte pirofosfatul de potasiu și separat sărurile de nichel și reniu,
45 după care ele se amestecă. Apoi separat se dizolvă dimetilaminoboranolul și nitratul de talii și se introduc treptat în soluția de bază, aducând volumul soluției până la cel prestabilit. Ca rezultat, în condiții de flux a soluției prin materialul poros de nichel spumat cu structură celulară se formează un strat omogen de Ni-Re-B atât pe partea exterioară, cât și în volumul interior al spumei metalice, cu viteza de depunere de 2...2,5 μm/oră. Pentru stabilitatea
50 funcționării electrodului volumic poros obținut este suficient un strat de cca 4...5 μm.

La depunerea chimico-catalitică a acoperirii de nichel-reniu are loc și depunerea concomitentă a borului în compoziția ei. Este important că în procesul de depunere chimico-catalitică a acestui strat datorită introducerii în compoziția soluției a nitrului de talii are loc formarea unei nanostructuri pseudoamorfă a aliajului cu dimensiunea minimă a
55 granulelor de 20 nm. O astfel de tehnologie de depunere a stratului decurge fără aplicarea

curentului electric extern, este autocatalitică, datorită cărui fapt se asigură un grad înalt de omogenitate a stratului de nichel-reniu-bor în volumul interior al porilor spumei metalice cu structură celulară, care asigură proprietăți electrocatalitice suprafeței acestora.

- 5 În procesul de leșiere, efectuat în soluție alcalină concentrată la temperaturi ridicate până la 130...145°C, borul din porii acoperirii se spală, formând astfel o structură microporoasă analogică „scheletului” din nichel, care posedă activitate electrocatalitică înaltă datorită apariției efectului sinergic. Ca rezultat, caracterul deosebit al microstructurii pe suprafața volumică poroasă, prezența reniului în componența aliajului de nichel facilitează diminuarea supratensiunii de degajare a hidrogenului în procesul de electroliză a soluțiilor apoase, condiționând majorarea cantității de hidrogen la electroliză, micșorarea cheltuielilor energetice, precum și majorarea productivității procesului de electroliză în condiții de flux.

- 15 Procesul de regenerare a electrolitului oxidat poate fi realizat în blocuri electrodice încorporate sau de tip detașabile, care pot funcționa pentru regenerarea mai rapidă a electrolitilor în proces continuu de depunere a acoperirilor pe suprafața articolelor, ceea ce asigură îmbunătățirea calității acoperirilor cu fier electrolitic sau cu aliaje ale acestuia.

Exemplu de realizare a invenției

- 20 Preliminar a fost pregătit electrodul volumic poros din nichel spumat cu grosimea de 1,0 cm, dimensiunile porilor de 0,25...1,0 mm și suprafața specifică de 1000...6000 m²/m³. Modificarea suprafeței cu aliaj de nichel-reniu-bor a fost efectuată într-o soluție ce conține, în g/L:

sulfat de nichel (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	30
perrenat de potasiu (KReO ₄)	5
pirofosfat de potasiu (K ₄ P ₂ O ₇)	100
dimetilaminoboran (C ₂ NBH ₁₀)	3
nitrat de talii (TlNO ₃)	0,0015

totodată, depunerea s-a efectuat la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, temperatura de 70...80°C, pH=10...11 și raportul dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L.

- 25 Leșierea selectivă a borului din compoziția stratului format a fost efectuată la temperatura de 145°C timp de 3 min într-o soluție ce conține, în g/L:

hidroxid de sodiu (NaOH)	350
fosfat de sodiu (Na ₃ PO ₄)	15.

- 30 Apoi pentru testări a fost pregătit electrolitul de fierare standard prin dizolvarea a 300 g de FeCl₂·4H₂O într-un litru de apă distilată, la care s-au adăugat 15 ml de acid clorhidric. Electrolitul a fost menținut în condiții obișnuite timp de două zile, în care s-au acumulat până la 5,2 g/L ioni de Fe(III) în rezultatul oxidării ionilor de Fe(II) cu oxigenul din aer.

Pentru experimente a fost confecționat blocul electrodic, care asigură posibilitatea circulației în flux a electrolitului oxidat cu viteza de 2 L/m²·s. În calitate de anod a servit electrodul din titan placat cu dioxid de ruteniu (ORTA).

- 35 Pentru comparare au fost realizate măsurări similare conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Viteza de regenerare a fost estimată după concentrația remanentă de ioni de Fe(III) în soluția apoasă. Analiza chimică a fost efectuată conform metodelor standarde: concentrația ionilor de Fe(II) a fost determinată prin metoda bicromatică volumetrică în prezența difenilaminei, iar concentrația ionilor de Fe(III) prin titrarea cu acid ascorbic în prezența ionilor de tiocianat.

Rezultatele sunt prezentate in tabel.

Tabel

Nr. d/o	Condițiile electrolizei		Viteza fluxului electro-litului, L/m ² ·s	Durata preluc-rării, min	Concentrația remanentă de ioni de Fe(III) în soluția apoasă, g/L	Consumul specific de curent, kW·oră/L	Randamen-tul total de curent, %	Gradul de regene-rare, %
	Materialul electro-dului poros	Densitatea catodică a curentului, A/dm ²						
Conform invenției								
1.	Nichel spumat	J ^k =15 A/dm ² (curent continuu)	2	35	0,12	0,05	115	99,5
Conform condițiilor celei mai apropiate soluții								
2.	Material carbonic fibros	(Curent periodic pulsativ în două etape:) J ^{k1} _{imp.} = 5 A/dm ² t ^{k1} _{imp.} = 10 s J ^{k2} _{imp.} = 30 A/dm ² t ^{k2} _{imp.} = 5 s t _{pauza} = 15 s	0,6	80	0,15	0,08	97	99,0

5

În conformitate cu datele obținute, durata de regenerare a electrolitului oxidat s-a micșorat de 2,3 ori, ceea ce denotă intensificarea procesului tehnologic și atestă diminuarea volumului de muncă. Totodată, a crescut randamentul total de curent cu 18%, aceasta duce respectiv, la diminuarea consumului specific de energie electrică cu aproape 40% la un grad mai înalt de regenerare a electroliților.

10

15

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. SU 1254066 A1 1986.08.30
2. MD 4032 B1 2010.04.30

(57) Revendicări:

1. Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat care include reducerea electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) prin prelucrarea acestuia în condiții de flux pe catod volumic poros penetrabil, **caracterizat prin aceea că** în calitate de catod volumic poros penetrabil se utilizează nichel spumat cu grosimea de 0,5...1,5 cm, mărimea porilor de 0,25...1,00 mm și suprafața specifică de 1000...6000 m²/m³, cu suprafața interioară a porilor modificată cu aliaj de nichel-reniu, cu supratensiune redusă de degajare a hidrogenului, aplicat prin depunerea chimico-catalitică dintr-o soluție, conținutul reniului în aliaj fiind de 10...12% mas., iar în calitate de anod se utilizează titan, placat cu dioxid de ruteniu, cu supratensiune înaltă de degajare a oxigenului, totodată procesul de reducere electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) se efectuează în condiții de recirculare a electrolitului cu viteza fluxului prin catod de 1...2 L/m²·s și densitatea catodică specifică a curentului continuu de 10...20 A/dm².

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimico-catalitică a aliajului de nichel-reniu se efectuează dintr-o soluție ce conține, în g/L:

sulfat de nichel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	30...35
perrenat de potasiu (KReO_4)	5...6
pirofosfat de potasiu ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	90...100
dimetilaminoboran ($\text{C}_2\text{NBH}_{10}$)	1...3
nitrat de taliu (TlNO_3)	0,001...0,002,

totodată depunerea se efectuează la o viteză a fluxului soluției de 1...3 cm/min, temperatura de 70...80°C, pH=10...11 și raportul dintre aria suprafeței la volumul soluției de 0,8...1,2 dm²/L, cu leșierea ulterioară a borului într-o soluție ce conține, în g/L:

hidroxid de sodiu (NaOH)	300...400
fosfat de sodiu (Na_3PO_4)	10...15

la temperatura de 130...145°C timp de 1...3 min.

Șef Secție: IUSTIN Viorel

Examinator: LEVIȚCHI Svetlana

Redactor: LOZOVANU Maria

RAPPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2010 0117

(32) Data de prioritate recunoscută:

(22) Data deposit: 2010.10.25

Raport de documentare internațională: ☐ da

(54) **Titlul: Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat**

(71) Solicitant: **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**

(51) (Int.Cl): **Int.Cl:** *C25D 21/18* (2006.01) *C25D 3/20* (2006.01)

C25F 7/02 (2006.01) **C25B 11/03** (2006.01)

C25C 1/06 (2006.01) **C23C 22/05** (2006.01)

II. Conditii de unitate a inventiei:

☒ satisface ☐ nu satisface

Note:

III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere

Note: ☒ satisface ☐ nu satisface

IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

a) **C25D 21/18 C25D 3/20 C25F 7/02 C25C 1/06 C25B 11/03**

b) termeni caracteristici în limba română: „electrolit de fierare oxidat”, „regenerarea electrolitului”, „electrod volumic poros penetrabil”, „nichel spumat”, „strat activ din aliaj nichel-reniu”, „titan placat cu dioxid de ruteniu”, „reducerea ionilor de fier(III) până la Fe(II)”

"Worldwide" (Espacenet) :

a) C25D 21/18 C25D 3/20 C25F 7/02 C25C 1/06 C25B 11/03

b) termeni caracteristici în limba engleză: „oxidized iron-plating electrolyte”, „regeneration of electrolyte”, „volume-porous flow-type electrodes”, „foam nickel”, „active layer of nickel-rhenium alloy”, „titanium plated with ruthenium dioxide”, „reduction of ferric ions to ferrous ions”

EA, CIS (Eapatis) :

FIPS (RU):

SU :

a) *C25D 21/18 C25D 3/20 C25F 7/02 C25C 1/06 C25B 11/03*

б) термени caracteristici în limba rusă: «окисленный электролит железнения», «регенерация электролита», «объемно-пористый проточный электрод», «пеноникель», «активный слой из сплава никель-рений», «титан плакированный диоксидом рутения», «восстановление ионов трехвалентного железа до их двухвалентного состояния»

V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 211 Z 2010.05.31	1
A	MD 3455 G2 2007.12.31	1
A	MD 3661 G2 2008.07.31	1
A	SU 346389 A1 1972.07.28	1
A	SU 1182094 A1 1985.09.30	1
A	SU 1502668 A1 1989.08.23	1
A	JP 2019500 A 1990.01.23	1
A	JP 63259089 A 1988.10.26	1
A	US 2006249392 A1 2006.11.09	1
A	JP 2175900 A 1990.07.09	1
A	JP 5331696 A 1993.12.14	1
A	JP 8176853 A 1996.07.09	1
A	JP 2006312785 A 2006.11.16	1
A, D	SU 1254066 A1 1986.08.30	1
A, D, C	MD 4032 B1 2010.04.30	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
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 evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur		E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie		D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare		C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
		& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate		L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2012.01.03		
Examinator LEVIȚCHI Svetlana		