



(11) **RO 127298 B1**

(51) **Int.Cl.**

C14C 11/00 (2006.01),

D06M 13/00 (2006.01),

A61Q 5/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00841**

(22) Data de depozit: **16.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.11.2014** BOPI nr. **11/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. **4/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• **BĂLĂU-MÎNDRU TUDOREL,**
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.2, BL.2, SC.B,
AP.17, IAȘI, IS, RO;

• **NICULESCU OLGA,**
STR.CĂPT.NICOLAE LICĂREȚ NR.6,
BL.P M 43, SC.1 ET.3, AP.16, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **PRUNEANU MELINDA,**
STR.VASILE LUPU NR.83, BL.D 1, SC.C,
ET.9, AP.33, IAȘI, IS, RO;

• **MAIER VASILICA,** STR.FÂNTÂNILOR
NR.37, BL.B 2, ET.7, AP.69, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RU 2206618 (C1); US 3954633 (A);
RU 2346011 (C1); US 4671884 (A)

(54) **PRODUS CU EFECT DE ANTISTATIZARE- ANTIÎMPÂSLIRE
PENTRU TRATAREA BLĂNURILOR NATURALE**



1 Invenția se referă la un produs destinat tratării firelor și fibrelor cheratinice, capabil a
induce efecte de antiîmpâslire și de antistatizare ale firelor din blană naturală, în timpul pre-
3 lucrării și în cursul confecționării și al purtării vestimentației din blănuri naturale.

Se cunoaște că acțiunea de antiîmpâslire și antistatizare a fibrelor textile naturale,
5 artificiale și sintetice se impune ca urmare a tendinței accentuate de încărcare electrostatică a
acestora, drept consecință a contactului prelungit și a frecării fibrelor și a firelor între ele,
7 precum și cu suprafețele organelor de lucru ale mașinilor, în timpul proceselor de prelucrare în
stare uscată, ori în cursul utilizării produselor în care acestea sunt incluse. Încărcarea electro-
9 statică determină acumularea de sarcini electrice la suprafața materialului, asociată cu apariția
tendinței de împâslire, concomitent cu creșterea valorii coeficientului de frecare dintre fire (fibre).

11 Termenul de produs antistatizant face referire, în special, la capacitatea acestuia de a
inhiba, diminua sau întârzia încărcarea triboelectrică a unui material. Această capacitate nu este
13 neapărat corelată cu rezistivitatea electrică proprie produsului, ci poate fi consecința interacției
acestui cu materialul ori cu alte specii chimice, prezente la suprafața materialului.

15 Antistatizarea firelor de blană se poate realiza temporar, dar, de cele mai multe ori, este
necesară instalarea de efecte permanente. Antistatizarea temporară se poate realiza utilizând
17 tensioactivi capabili a se sorbi la suprafața structurilor cheratinice, cărora le modifică hidrofilia
și determină menținerea unui microclimat local al cărui umiditate de echilibru este superioară
19 celei a mediului. Dezavantajul major al antistatizării temporare cu agenți tensioactivi este
necesitatea depunerii acestora în cantități ridicate la nivelul învelișului pilos, deci utilizarea unor
21 concentrații mari de specii active, ceea ce conduce la o spumare intensă în cursul operațiilor,
atât în flota de depunere, cât și în flotele operațiilor chimice ulterioare. Unii tensioactivi pot fi
23 însă aplicați prin operații de călcare a învelișului pilos al blănurilor naturale, pornind de la soluții
apoase cu adaos de alcool, acesta din urmă accelerând procesele de asociere și penetrare ale
25 tensioactivilor în raport cu suprafața firelor. În acest sens, se pot utiliza tensioactivi din cele trei
clase cunoscute (anionici, cationici ori neionogeni), ca, de exemplu, uleiurile sulfatate, acizii
27 grași sulfatați, alcoolii grași sulfatați, amidele grase sulfatate, precum și omologii sulfonați ai
speciilor amintite, sărurile cuaternare de amoniu, halogenurile, sărurile metanosulfonate. În
29 cazul surfactanților neionici, aceștia pot conține cel puțin o grupare alchilică lungă sau un
substituient al acidului gras și o grupare hidrofilă, brevet **US 4671884**. Polietilenglicolii și deri-
31 vații acestora sunt utilizați pe scară largă în industria textilă, ca lubrifianți, emolienți, agenți
antistatici și agenți de condiționare.

33 Mecanismul de acțiune al agenților de antistatizare poate fi pus și pe seama abilității
acestora de a se dispersa pe suprafața materialului, formând astfel un înveliș protector continuu
35 și conductiv din punct de vedere electric. Acumularea electrostatică poate fi diminuată prin
modificarea locală a umidității aerului sau prin utilizarea unor agenți higroscopici, cu rol de
37 umectanți ai substratului. Cei mai mulți agenți antistatizanți operează însă prin disiparea încăr-
cării electrice acumulate, brevet **US 6372829** și **US 6395149**. Se cunoaște faptul că surfactanții
39 cationici pe bază de săruri cuaternare de amoniu cu masă moleculară redusă și cu lanțuri
alchilice lungi, depozitate pe suprafața structurilor cheratinice, potențează efectul antistatizant
41 al altor produse, prin creșterea conductivității electrice superficiale, prelungind durata de mani-
festare a efectului.

43 Este cunoscut că proprietăți antistatizante durabile se pot obține folosind polisăpunuri
cationice pe bază de săruri cuaternare de amoniu, ce conțin compuși halogenați și/sau săruri
45 metalice de amine terțiare sau săruri cuaternare de amoniu, **EP 0275153 A2** și **US 4818245**,
care sunt ușor absorbite de suprafața anionică a cheratinei, contribuind la disiparea și la redu-
47 cerea încărcării electrostatice. De asemenea, polisăpunurile cationice pot forma monostraturi

bine definite (vertical sau orizontal sau orientate în raport cu suprafața, în funcție de concentrația în soluția de tratare), sau straturi duble la suprafață și pot pătrunde în cortexul firelor. Dezavantajul utilizării acestora constă în tendința de formare a unor precipitate de tipul complecși polielectrolitici, în timpul ciclurilor de spălare - curățare.

Se cunosc, de asemenea, și amestecuri de antistatizare - antiîmpâslire, pe bază de glucoză și săruri cuaternare de amoniu cu produși de etoxilare ai acizilor grași, alcani sulfonați, alchil-aril sulfonați, esteri ai acidului fosforic, alchi-amino oxizi, lanțuri polioxi-alchilenice cu grupări tiosulfat și grupări ale acidului tiosulfuric, **US 3968146**, care prezintă o capacitate de înmuiere mai slabă, la care se adaugă și o tendință de spumare mai accentuată.

În scopul reducerii încărcării electrostatice și al curățării blănurilor, este de asemenea cunoscut un tratament ce utilizează amestecuri formate dintr-o emulsie apoasă de dimetilpolisiloxan și/sau dimetilsilicon cu alcool etilic, apă distilată și un agent anionic tip rășină melamin-formaldehidică sulfonată și/sau un tensioactiv neionogen pe bază de ulei terpenic natural, **US 3986830** și **US 6369171**. Dezavantajul utilizării acestor compoziții constă în prețul relativ ridicat al rețetei de tratare a suporturilor, datorat componentei siliconice, și a unor consumuri suplimentare de timp și energie, necesare dozării și omogenizării componentelor, la care se adaugă efectul carcinogenic al tensioactivilor anionici.

Sunt de asemenea cunoscute produse antistatizante, aplicabile sub formă de soluții sau dispersii apoase, cu adaos de solvenți volatili, solubili în apă (alcooli alifatici cu 1-4 atomi de carbon, acetona etc.), pentru facilitarea uscării stratului antistatizant, **US 3954633**. Acestea prezintă dezavantajul includerii de compuși volatili inflamabili, precum și al duratei scurte a efectului de antistatizare.

Se cunoaște, de asemenea, o compoziție de tratare a lânii, formată dintr-o sare cuaternară de amoniu insolubilă și un surfactant neionic conținând cel puțin un lanț alchilic lung sau un acid gras modificat și o grupare hidrofilică, **US 4671884**. Compusul cuaternar este de tip tri-alchilic (spre exemplu, clorura de dimetil distearil amoniu), iar surfactantul poate fi ales din categoria sulfoxizilor (lauril-dimetil-sulfoxid) ori al oxizilor aminelor terțiare (oxid de lauril- dimetil-amină). Produsul prezintă dezavantajul faptului că necesită un stabilizator al dispersiei, precum și un solvent organic solubil în mediu apos, ceea ce crește costul recepturii.

În același scop, este cunoscută aplicarea unui pretratament cu plasmă (tratament corona) al suporturilor cu conținut proteic (lână, piele, blană), urmat de tratarea cu un amestec de izocianați și/sau poliizocianați, care poate îmbunătăți proprietățile de antiîmpâslire-antistatizare, **US 0244591A1** și **US 7097909 B2**. Dezavantajul aplicării acestei metode constă în prelungirea duratei prelucrării substraturilor, ca urmare a implicării pretratamentului în plasmă, precum și în costurile suplimentare impuse, aduse de instalația de producere a plamei.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor unui amestec, a proporțiilor și a condițiilor de lucru (temperatură, concentrație, pH, timp de dozare și tratare a firelor de blană), astfel încât să se obțină suprafețe bine acoperite cu amestec de tratare cu grad corespunzător de umectare, cu frecare redusă între firele de blană, cu încărcare electrostatică și rezistivitate electrică de suprafață reduse.

Obiectul prezentei invenții constă în realizarea unui amestec organic cu proprietăți sinergice, format din bromură de hexadecil trimetil amoniu, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, poliglicoleter-etoxi-izodecanol, apă distilată, printr-un procedeu cu timp redus de dozare-amestecare a componentelor amestecului de tratare a firelor de blană, temperatură redusă de dozare-amestecare a componentelor și cu capacități sporite de antistatizare-antiîmpâslire a suportului cheratinic (lână, blană).

1 Compoziția de antistatizare-antiîmpâslire a suporturilor proteice din blană, fire, piele, con-
form invenției, este constituită dintr-un amestec organic, format dintr-o soluție care conține: 15%
3 polietilenglicol 400 și/sau polietilenglicol 600, 10% poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 0,8...1% agent
cationic tip sare cuaternară de amoniu, de preferință, 1% bromură de hexadecil-trimetil-amoni
5 și 74% apă distilată.

7 Procedul de obținere a unei compoziții de antistatizare-antiîmpâslire constă în aceea
că se dozează și se amestecă în soluție componentele, constând din 15% polietilenglicol, 10%
9 poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 0,8...1% agent cationic tip sare cuaternară de amoniu și 74% apă
distilată, într-o baie de ultrasonare cu putere de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz, un timp
de 10...15 min, de preferință, 15 min, la o temperatură de 20...30°C, de preferință, de 25°C, la
11 un pH de 4...5, de preferință, 4.

13 Prin aplicarea compoziției conform invenției, se evidențiază o serie de avantaje, cum ar
fi cele care urmează:

15 - durată redusă de dozare-amestecare a componentelor din compoziția de tratare, prin
utilizarea unei băi de ultrasonare cu puterea de lucru de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz;

17 - obținerea unui efect sinergetic de antistatizare-antiîmpâslire, prin folosirea agenților
neionogeni din clasa polietilenglicolilor (PEG 400, PEG 600) și a tensioactivilor neionogeni de
tip poliglicol eter-etoxi-izodecanol, în combinație cu agenți cationici din categoria sărurilor
19 cuaternare de amoniu, tip bromură de hexadecil-trimetil-amoni;

21 - obținerea unui efect permanent de antistatizare-antiîmpâslire, datorită polarizării și
legăturilor puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al cheratinei, în prezența
agentului cationic, corelată cu creșterea conductivității de suprafață, datorită prezenței grupelor
23 etoxi, ale agentului neionogen de tip poliglicol-eter-etoxi-izodecanol, folosit la prepararea produ-
sului (conductivitatea de suprafață crește odată cu creșterea gradului de etoxilare);

25 - capacitate mare de acoperire a firelor de blană, care asigură astfel o lubrifiere optimă,
deci un efect antiîmpâslire ridicat, corelat cu un efect mărit de antistatizare;

27 - stabilitate în timp a compoziției de antistatizare-antiîmpâslire, la temperaturi joase, spre
exemplu de 4°C;

29 - tendință redusă de spumare a compoziției de antistatizare-antiîmpâslire;

31 - activitate antimicrobiană permanentă, datorită componentei cationice din compoziția de
antistatizare-antiîmpâslire, componentă care se cuplează cu grupările carboxilice libere, prezente
în substratul cheratinic.

33 Gruparea amoniu din componenta cationică furnizează suficientă polaritate și formează
legături puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al cheratinei, concomitent cu o
35 bună capacitate de diminuare a frecărilor dintre firele de lână, ca urmare a unei bune capacități
de acoperire a suprafeței fibrei.

37 Din aceleași considerente, și agenții neionogeni din categoria polietilenglicolilor au com-
portare similară, conferind, în plus, proprietăți de antifricțiune și de antiîmpâslire cores-
39 punzătoare.

41 Compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, conform invenției, înlătură dezavantajele pro-
duselor cunoscute anterior, prin aceea că amestecul de tratare, format dintr-o componentă cati-
onică în proporție de 0,8...1% (procente masice) și două componente neionice (dintre care una
43 de 15% și cea de-a doua de 10%), este solubil în apă, dozarea componentelor amestecului de
tratare făcându-se la temperatura de 20°C, în ordinea următoare: agent neionic 1, agent neionic
45 2, agent cationic, completare cu apă distilată până la 100% procente masice din rețetă, într-o
baie de ultrasonare cu puterea de lucru de 700 W, la o frecvență de lucru de 35 KHz, timp de
47 10...15 min. Tratarea blănurilor cu respectivul amestec are loc la temperaturi joase (18...20°C),
la un pH cuprins între 4 și 5, pentru amestecul astfel obținut, proprietățile antistatice și antiîmpâs-
49 lire păstrându-se pe toată durata procesării ulterioare a substratului.

Firele de lână, provenite din blană de ovine, procesată anterior, sunt umectate cu o soluție formată din 35% alcool etilic, 15% acid formic și 50% apă, după care se zvântă și se calcă în vederea uscării și apoi se condiționează la 50°C, timp de două ore. În continuare, blana se tratează cu amestecul de antistatizare-antiîmpâslire, după care se lasă să se zvânte, se calcă din nou și se lasă din nou la zvântat, urmând o uscare la 50°C, timp de o oră. Din blana astfel tratată, se decupează apoi fâșii de 15 cm lungime și 4 cm lățime, care sunt condiționate la 20±5°C, la o umiditate de 60%, în vederea determinării încărcării electrostatice, pe aparatul FM 300, conform ASTM STP 926. Se pregătesc apoi, în aceleași condiții, mostre de blană, din care se separă zone cu dimensiunile de 7x7 cm, în vederea determinării rezistivității electrice de suprafață, pe electrometrul Keitley 6517A, conform ASTM D-257.

Gradul de acoperire a firelor de blană cu compoziția de lubrifiere-antistatizare se apreciază din imaginile de microscopie electronică de baleiaj, obținute utilizând un microscop electronic de tip VEGA TESCAN (fig. 1a, b și c).

În continuare, se prezintă două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, conform invenției, se referă la un amestec organic sub formă de soluție, care se obține prin adăugarea, în ordine, a următoarelor componente (ponderile exprimate în procente masice): 74% apă distilată, 0,8...1% agent cationic de tip bromură de hexadecil trimetil amoniu, 15% polietilenglicol 400 și 10% poliglicol-eter-toxi-izodecanol.

Soluția de mai sus se prepară prin dozarea și amestecarea componentelor în ordinea indicată, folosind o baie de ultrasonare, cu puterea de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz, la o temperatură de 20...25°C, timp de 10...15 min, de preferat, un timp de dozare-amestecare de 15 min, verificându-se, în final, pH-ul soluției astfel obținute, care trebuie să fie cuprins între 4,0 și 5,0, de preferință, 4,0.

Exemplul 2. Compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, conform invenției, se referă la un amestec organic sub formă de soluție, care se obține prin adăugarea, în ordine, a următoarelor componente (ponderile exprimate în procente masice): 0,8...1% agent cationic de tip bromură de hexadecil-trimetil-amoniu, 15% polietilenglicol 600, 10% poliglicol eter-eter-toxi-izodecanol și 74% apă distilată.

Soluția de mai sus se prepară prin dozarea și amestecarea componentelor în ordinea indicată, folosind o baie de ultrasonare cu puterea de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz, la o temperatură de 20...25°C, timp de 10...15 min, de preferat, un timp de dozare-amestecare de 15 min, verificându-se, în final, pH - ul soluției astfel obținute, încât să fie cuprins între 4 și 5, de preferință, 4.

Dintr-o blană de ovine, procesată după un flux tehnologic clasic, se taie apoi bucăți cu dimensiunile de 7x7 cm, care sunt umectate cu o soluție formată din 35% alcool etilic, 15% acid formic și 50% apă, după care se lasă să se zvânte, se calcă în vederea uscării și apoi se țin în etuvă la 50°C, timp de două ore, pentru condiționare. În continuare, se tratează blana cu amestecul de antistatizare-antiîmpâslire, după care se lasă să se zvânte, se calcă din nou și se lasă din nou la zvântat, urmând o uscare în etuvă la 50°C, timp de o oră. Probele sunt apoi condiționate la 20±5°C, la o umiditate de 60%, în vederea determinării încărcării electrostatice, pe aparatul FM 300, conform ASTM STP 926, a rezistivității de suprafață pe electrometrul Keitley 6517A, conform ASTM D-27, precum și în vederea obținerii imaginilor SEM, pe un microscop electronic cu baleiaj, tip VEGA TESCAN, referitoare la puterea de acoperire cu amestecul de tratare (fig. 1a, b și c).

Pentru efectuarea unor analize comparative, s-au pregătit o serie de mostre de blană, tratate cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire conform invenției și mostre netratate.

RO 127298 B1

Din examinarea probelor, se observă că, prin tratarea acestora cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, conform invenției, se înregistrează valori reduse ale încărcării electrostatice, corelate cu efecte sinergetice, datorate posibilităților de interacțiune multiple între grupările reactive libere ale suportului proteic (-OH, HOOC-, =CH-, -NH₂) și grupele funcționale ale agenților de tratare, cationici și neionici, corelate cu o valoare corespunzătoare a pH-ului, fapt care conduce la o mobilitate mărită a sarcinilor acumulate la suprafața firelor de lână, o încărcare electrostatică redusă, o capacitate bună de lubrifiere și o descărcare rapidă a sarcinilor electrice acumulate.

Utilizarea agenților neionici, respectiv, cationici, pentru realizarea produselor de tratare, cu efect combinat de antistatizare-antiîmpâslire, conduce la o mărire a densității speciilor ionice, reținute superficial. În prezența sărurilor cuaternare de amoniu, are loc o cationizare suplimentară a suportului (blană și/sau piele). Practic, se produce o adsorbție a reactantului cationic la suprafața pielii, respectiv, a blănii, deci o încărcare cu sarcini pozitive.

În ceea ce privește polietilenglicol 400, respectiv, polietilenglicol 600, cei doi interacționează atât cu suportul cheratinic, cât și cu agenții cationici, respectiv, neionogeni, prin formare de punți de hidrogen, respectiv, de legături fizice de tip Van der Waals, sporind capacitatea de lubrifiere și de antiîmpâslire, cât și cea de descărcare electrostatică.

Datele prezentate în tabelele 1 și 2 arată valori reduse ale încărcării electrostatice și a rezistivității de suprafață a compoziției de antistatizare-antiîmpâslire (P₁ și P_{1a}), comparativ cu mostrele netratate (N).

Tabelul 1

Valoarea încărcării electrostatice pentru probele tratate cu compoziție de antistatizare-antiîmpâslire (P₁) și proba netratată (N)

Încărcarea electrostatică [kV/m]	
Proba cu compoziție de lubrifiere-antistatizare (P _i)	Proba netratată (N+AF+ ROH)
P ₁ CuPEG400 0,190, Scala 0,3 k	0,850 Scala 3 k
P _{1a} cu PEG 600 0,150, Scala 0,3 k	0,650, Scala 3 k

Notă: P₁- compoziție cu PEG 400, P_{1a}- compoziție cu PEG 600, AF - acid formic, ROH - alcool, N - fără tratament anterior, PEG-polietilenglicol

Tabelul 2

Valorile rezistivității electrice de suprafață a firelor de blană tratate cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, comparativ cu firele de blană netratate

Rezistivitatea de suprafață, Ω/m ²		
Fire de blană tratate cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire P ₁	Fire de blană tratate cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire P _{1a}	Fire de blană netratate N
5,49 10 ⁸	5,39 10 ⁸	4,6 10 ¹¹

Tratamentele de suprafață cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, conform invenției, prezintă un grad de acoperire mai bun al suprafeței firelor de blană, în cazul utilizării variantei experimentale P_{1a} (cu polietilenglicol 600), comparativ cu varianta experimentală care conține în compoziția sa polietilenglicol 400(P₁), asociată cu o capacitate mai bună de lubrifiere (antiîmpâslire), comparativ cu firele de blană netratate, așa după cum se observă din fig. 1a, b și c).

- | | |
|---|---------------|
| | 1 |
| 1. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire a suporturilor proteice constând din blană, fire, piele, caracterizată prin aceea că este constituită dintr-un amestec organic, format dintr-o soluție care conține: 15% polietilenglicol 400 și/sau polietilenglicol 600, 10% poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 0,8...1% agent cationic tip sare cuaternară de amoniu, de preferință, 1% bromură de hexadecil-trimetil-amoniu și 74% apă distilată. | 3
5
7 |
| 2. Procedeu de obținere a unei compoziții de antistatizare-antiîmpâslire, caracterizat prin aceea că se dozează și se amestecă în soluție componentele, constând din 15% polietilenglicol, 10% poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 0,8...1% agent cationic tip sare cuaternară de amoniu și 74% apă distilată, într-o baie de ultrasonare cu putere de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz, un timp de 10...15 min, de preferință, 15 min, la o temperatură de 20...30°C, de preferință, de 25°C, la un pH de 4...5, de preferință, 4. | 9
11
13 |

(51) Int.Cl.

C14C 11/00 (2006.01),

D06M 13/00 (2006.01),

A61Q 5/00 (2006.01)

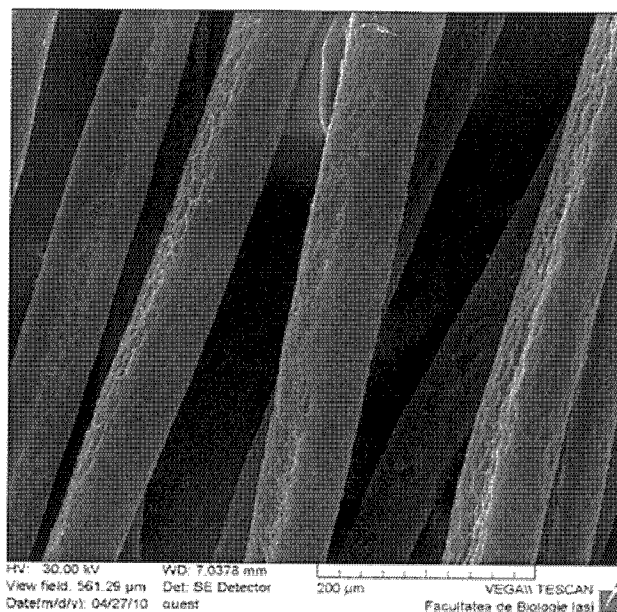


Fig. 1.a

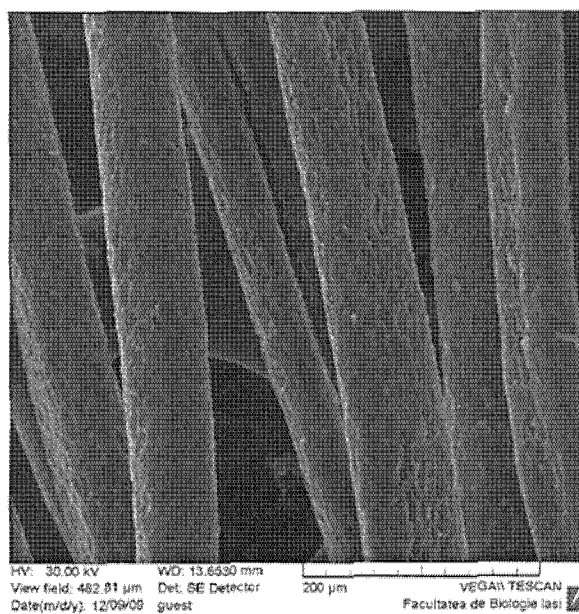


Fig. 1.b

(51) Int.Cl.

C14C 11/00 (2006.01),

D06M 13/00 (2006.01),

A61Q 5/00 (2006.01)

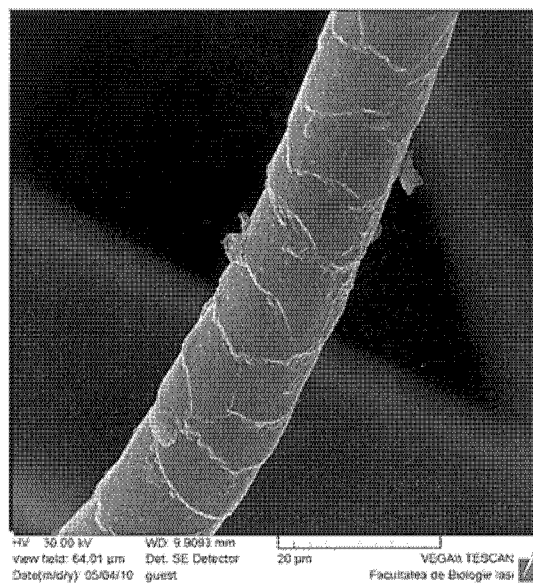


Fig. 1.c



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 758/2014