



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00841

(22) Data de depozit: 16.09.2010

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

(71) Solicitant:
• 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 LICAREȚ NR. 6,
BL. PM 43, SC. 1 ET. 3,
AP. 16, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• PRUNEANU MELINDA, STR.VASILE
LUPU NR.83, BL.D1, SC.C, ET.9, AP.33,
IAȘI, IS, RO;
• MAIER VASILICA, STR.FĂNTĂNILOR
NR.37, BL.B2, ET.7, AP.69, IAȘI, IS, RO

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

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un produs cu efect de antistatizare-antiîmpăslire, pentru tratarea blănurilor naturale. Produsul conform invenției este obținut prin dozarea și omogenizarea în soluție, la 20...30°C, a 15% polietilenglicol 400 și/sau 600, 10% poliglicol eter-etoxiizodecanol, 0,8...1% sare cuaternară de amoniu, ca

agent cationic, și 74% apă distilată, în procente masice, la pH 4...5, într-o baie de ultrasonare la 700 W și frecvență de 35 Hz, timp de 10...15 min.

Revendicări: 5
Figuri: 3



36

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2010 00841</i>
Data depozit <i>16-09-2010</i>

Produs cu efect de antistatizare – antiîmpâslire pentru tratarea blănurilor naturale

Invenția se referă la un produs destinat tratării firelor și fibrelor cheratinice, ce conține săruri cuaternare de amoniu și tensioactivi nenionogeni, capabil a induce efecte de antiîmpâslire și antistatizare a firelor de blană naturală, în timpul prelucrării și în cursul confecționării și purtării vestimentației din blănuri naturale.

Se cunoaște că acțiunea de antiîmpâslire și antistatizare a fibrelor textile naturale, 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 firelor între ele, 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 electrostatică determină acumularea de sarcini electrice la suprafața materialului, asociată cu apariția tendinței de împâslire, concomitent cu creșterea valorii coeficientului de frecare dintre fire (fibre).

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 neapărat corelată cu rezistivitatea electrică proprie produsului, ci poate fi consecința interacției acestuia cu materialul ori cu alte specii chimice prezente la suprafața materialului.

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 tensioactivi capabili a se sorbi la suprafața structurilor cheratinice, cărora le modifică hidrofilia și determină menținerea unui microclimat local a cărui umiditate de echilibru este superioară celei a mediului. Dezavantajul major al antistatizării temporare cu agenți tensioactivi este necesitatea depunerii lor în cantități ridicate la nivelul învelișului pilos, deci utilizarea unor 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 tensioactivii pot fi 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 a 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 grași sulfatați, alcoolii grași sulfatați, amidele grase sulfatate, precum și omologii sulfonați ai speciilor amintite, sărurile cuaternare de amoniu, halogenurile, sărurile metanosulfonate. În

16-09-2010

cazul surfactanților neionici aceștia pot conține cel puțin o grupare alchilică lungă sau un substituent al acidului gras și o grupare hidrofilă (US. Pat. 4,671,884). Polietilenglicolii și derivații lor sunt utilizați pe scară largă în industria textilă ca lubrifianți, emolienți, agenți antistatici și agenți de condiționare.

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 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 umectanți ai substratului. Cei mai mulți agenți antistatizanți operează însă prin disiparea încărcării electrice acumulate (US. Pat. 6,372,829, US. Pat. 6,395,149). Se cunoaște faptul că surfactanții cationici pe bază de săruri cuaternare de amoniu cu masă moleculară redusă și cu lanțuri alchilice lungi, depozitate pe suprafața structurilor cheratinice, potențază efectul antistatizant al altor produse, prin creșterea conductivității electrice superficiale, prelungind durata de manifestare a efectului.

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 metalice de amine terțiare sau săruri cuaternare de amoniu (EPO 0 275 153 A2, US. Pat. 4,818,245), care sunt ușor absorbite de suprafața anionică a keratinei contribuind la disiparea și reducerea 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 lor 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, esterii ai acidului fosforic, alchi-amino oxizi, lanțuri polioialchilenice cu grupări tiosulfat și grupări ale acidului tiosulfuric (US. Pat. 3,968,146), 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. Pat. 3,986,830, U.S. Pat. 6,369,171). 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.

16-09-2010

Sunt de asemenea cunoscute produse antistatizante, aplicabile sub formă de soluții sau dispersii apoase, cu adaos de solvenții volatili solubili în apă (alcooli alifatici cu 1-4 atomi de carbon, acetonă etc.), pentru facilitarea uscării stratului antistatizant (US. Pat. 3,954,633). Ele 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. Pat. 4,671,884). 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) a 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. Pat. 0244591A1, US. Pat. 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.

Obiectivul prezentei invenții constă în realizarea unui amestec organic cu proprietăți sinergetice, format din bromură de hexadecil trimetil amoniu, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, poliglicoleter-etoxi-izodecanol, apă distilată, cu timp redus de dozare-amestecare a componentelor rețetei 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).

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

Din aceleași considerente și agenții neionogeni din categoria polietilenglicolilor au comportare similară, conferind în plus proprietăți de antifricțiune și antiîmpâslire corespunzătoare.

Problema pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea componentelor amestecului, 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

16-09-2010

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 reduce.

Compoziția de antistatizare-antiîmpâslire conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că, amestecul de tratare format dintr-o componentă cationică în proporție de 0,8 - 1% (procente masice) și două componente neionice (din care una 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: agent neionic 1, agent neionic 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 10 -15 minute. 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 antiîmpâslire 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 svântă și se calcă în vederea uscării și apoi se condiționează la 50°C, timp de 2 ore. În continuare, blana se tratează cu amestecul de antistatizare-antiîmpâslire, după care se lasă să se zvinte, se calcă din nou și se lasă din nou la zvântat urmând o uscare la 50°C, timp de 1 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 al 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, c).

Prin aplicare invenția aduce o serie de **avantaje**, cum ar fi:

- durată redusă de dozare-amestecare a componentelor rețetei de tratare, prin utilizarea unei băi de ultrasonare cu puterea de lucru de 700W și frecvența de lucru de 35 KHz;
- 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 cuaternare de amoniu tip bromură de hexadecil-trimetil-amoniu;

- obținerea unui efect permanent de antistatizare-antiîmpâslire datorită polarizării și legăturilor puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al keratinei, în prezența agentului cationic, corelată cu creșterea conductivității de suprafață datorită prezenței grupelor etoxi, ale agentului neionogen de tip poliglicol-eter-etoxi-izodecanol, folosit la prepararea produsului (conductivitatea de suprafață crește odată cu creșterea gradului de etoxilare);
- 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;
- stabilitate în timp a compoziției de antistatizare-antiîmpâslire, la temperaturi joase, spre exemplu de 4⁰C;
- tendință redusă de spumare a compoziției de antistatizare-antiîmpâslire;
- activitate antimicrobiană permanentă, datorită componentei cationice din compoziția de antistatizare-antiîmpâslire, componentă care se cuplează cu grupările carboxilice libere prezente în substratul cheratinic.

În continuare se prezintă 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 următorilor componenți (ponderile exprimate în procente masice): 74% apă distilată, 0,8-1% agent cationic de tip bromură de hexadecil trimetil amoniu, 15% polietilenglicol 400, 10% poliglicol-eter-etoxi-izodecanol.

Soluția de mai sus se prepară prin dozarea și amestecarea componenților în ordinea indicată folosind o baie de ultrasonare cu puterea de 700 W și frecvența de lucru de 35KHz, la o temperatură de 20- 25⁰C, timp de 10-15 minute, de preferat un timp de dozare-amestecare de 15 minute, verificându-se în final pH-ul soluției astfel obținute, care trebuie să fie cuprins între 4,0-5,0, 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 următorilor componenți (ponderile exprimate în procente masice): 0,8-1% agent cationic de tip bromură de hexadecil-trimetil-amoniu, 15% polietilenglicol 600, 10% poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 74% apă distilată.

Soluția de mai sus se prepară prin dozarea și amestecarea componenților 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 - 25⁰C, timp de 10 - 15 minute, de preferat

un timp de dozare-amestecare de 15 minute, verificându-se în final pH - ul soluției astfel obținute încât să fie cuprins între 4 - 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 50⁰C, timp de 2 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 50⁰C, timp de 1 oră. Probele sunt apoi condiționate la 20±5⁰C, 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 TESCANA, referitoare la puterea de acoperire cu amestecul de tratare (fig. 1a, b, 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.

Din examinarea probelor se observă că prin tratarea lor 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 keratinic 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 antiîmpâslire cât și cea de descărcare electrostatică.

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

16-09-2010

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 ₁)	Proba netratată (N+AF+ROH)
P ₁ cu PEG 400 0,190, Scala 0,3k	0,850 Scala 3k
P _{1a} cu PEG 600 0,150, Scala 0,3k	0,650, Scala 3k

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
$5,49 \cdot 10^8$	$5,39 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^{11}$

Tratamentele de suprafață cu compoziția de antistatizare-antiîmpâslire 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 figurile 1(a, b, c).

Referințe bibliografice

1. ESD Association Advisory for Electrostatic Discharge Terminology", ESEADV-1994 (Electrostatic Discharge Association, Rome, New York).
2. US. Pat. 4,671,884.
3. US. Pat. 6,372,829.
3. US. Pat. 6,395,149.
4. T. Horvath, I. Berta, Static Elimination: Electrostatic Application and Electrostatic Application Series, pp. 24-26, Research Studies Press, Letchworth, England, 1982.
5. EPO 0 275 153 A2.

6. US. Pat. 4,818,245.
7. M. La Rosa , A. Uhlherr , CH. Schiesser , K. Moody , R. Bohun , Drummond CJ, A molecular dynamics study of monolayers of nonionic poly(ethylene oxide) based surfactants, Langmuir. 2004 Feb 17;20(4):1375-85.
8. A.C. Lunn, R.E. Evans, The electrostatic properties of Human Hair"- J.Soc. Cosmet. Chem., 28, 549, 1977.
9. H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, 3rd edition, 1972, p.340.
10. J. Jachowicz, G. Wis-Surel, L. J. Wolfram, Directional triboelectric effect in keratin fibers, Text. Res. J. , 54(7), 492, 1984.
11. A. G. de Boos, E. D. Finnimore, The determination of ionic surfactants on wool, Tenside Detergents, 19, 262, 1982.
12. US. Pat. 3,968,146.
13. US. Pat. No.3,986,830.
14. U.S. Pat. No. 6,369,171.
15. US. Pat.3,954,633.
16. US. Pat. No. 4,671,884.
17. US. Pat. 0244591A1.
18. US. Pat. 7097909 B2.

Revendicări

1. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire, caracterizată prin aceea că pentru tratarea suporturilor proteice (fire, blană, piele) se folosește un amestec organic format dintr-o soluție care conține: 15 % (procente masice) polietilenglicol 400 și/sau polietilenglicol 600, 10% poliglicol eter-etoxi-izodecanol, 0,8 - 1% , agent cationic tip sare cuaternară de amoniu (bromură de hexadecil-trimetil-amoniu), de preferință 1%, 74% apă distilată.
2. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire conform revendicărilor 1 și 2, caracterizată prin aceea că, dozarea și amestecarea componentelor în soluție se realizează într-o baie de ultrasonare cu puterea de lucru de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz.
3. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizată prin aceea că dozarea și amestecarea componentelor se realizează timp de 10 - 15 minute de preferință 15 minute.
4. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire conform revendicărilor 1, 2, 3, caracterizată prin aceea că dozarea și amestecarea componentelor se realizează la o temperatură cuprinsă între 20 – 30 °C, de preferință, 25 °C.
5. Compoziție de antistatizare-antiîmpâslire conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, caracterizată prin aceea că după dozarea și amestecarea componentelor se verifică pH-ul soluției obținute astfel încât să fie cuprins între 4 și 5, de preferință 4.



