



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00948**

(22) Data de depozit: **06/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/06/2012 BOPI nr. **6/2012**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA, SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE, STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **CUCOȘ ANDREI, ALEEA BARAJUL DUNĂRII NR.4 B, BL.21 B, SC.1, AP.1, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BUDRUGEAC PETRU, STR.STOIAN MILITARU NR.101, BL.3, SC.E, ET.3, AP.48, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MIU LUCREȚIA, STR.PRUNARU NR.1, BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- CN 1542438 A; DE 19824304 A1;**
- US 2689474; US 6389906 B2**

(54) **METODĂ DE AUTENTIFICARE A ELEMENTELOR DIN PIELE VECHE PRIN ANALIZĂ MECANICĂ DINAMICĂ**



1 Prezenta invenție se referă la o metodă de autentificare a elementelor din piele veche
3 prin analiză mecanică dinamică, cu aplicații la obiectele de patrimoniu, precum și altele
pentru identificarea falsurilor din piele nouă.

5 Se cunosc metode de autentificare a pieilor vechi de patrimoniu, caracterizate prin
aceea că, prin diverse tehnici, se determină gradul de degradare a acestora.

7 Astfel, se cunoaște metoda organoleptică de evaluare, care prezintă dezavantajul că
este subiectivă, fiind limitată la capacitatea specialistului de a detecta vizual gradul de degra-
9 dare, respectiv, de a trage concluzii asupra autenticității unei piei vechi, după aspectul pielii,
consistență, moliciune/rigiditate, culoare, uneori miros.

11 De asemenea, spectroscopia în infraroșu (FTIR) permite evidențierea transformărilor
oxidative și hidrolitice cu ajutorul benzilor specifice colagenului [**Derrick M., "Evaluation of
13 the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples using FT-IR Spectroscopy", 1991**],
dar prezintă dezavantajul că spectrele pieilor vechi sunt dificil de interpretat din cauza supra-
15 punerii sau a scindării mai multor benzi. Prezența diverselor lacuri, vopsele, grăsimi, uleiuri,
săruri minerale și agenți de tăbăcire pe suprafața și în interiorul probei determină apariția
17 unor benzi suplimentare care pot să acopere și să mascheze benzile principale datorate
colagenului.

19 Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) este utilă în determinarea amino-
acizilor rezultați în urma hidrolizei colagenului [**Larsen R. și alții, "Amino Acid Analysis.
21 In Environment Leather Project", 1997, pp. 39-68**], dar este destul de laborioasă în ceea
ce privește prepararea probei, alegerea solvenților potriviți, numărul mare de substanțe etalon
(aminoacizi), o problemă în plus reprezentând și disponibilitatea instrumentației.

23 De asemenea, determinarea pH-ului are la bază principiul conform căruia o piele
veche degradată are un pH mai acid, dar are ca principal dezavantaj cantitatea mare de
25 probă, de ordinul gramelor, practic inadmisibilă în cazul obiectelor de patrimoniu.

27 Din brevetul **CN 1542438 A** se cunosc o metodă și un dispozitiv pentru analiză meca-
nică dinamică, cu care se determină coeficientul de contracție a pieilor în funcție de tempera-
31 tură. Dispozitivul constă dintr-o etuvă izolată, în care sunt introduse un suport de prin-
dere/întindere a probei din piele, prevăzut cu traductori de deplasare și temperatură, un
încălzitor electric ca generator de abur, o pompă de vacuum și un calculator. Metoda constă
33 în montarea probei de piele în suportul de prindere, pornirea generatorului de abur și măsu-
rarea continuă a contracției probei în funcție de temperatură. Datele obținute sunt prelucrate
și stocate în computer.

35 Din brevetul **DE 19824304 A1** se cunoaște un aparat pentru evaluarea probelor din
piele care utilizează o cameră digitală cu care scanează proba. Aparatul cuprinde o masă
37 de scanare dotată cu mijloace de prindere și întindere a probei din piele, cel puțin o cameră
de luat vederi și o unitate de primire a datelor achiziționate de cameră, conținând diverși
39 detectori, cum ar fi detector de margine pentru determinarea formei bucății de piele, o rețea
neuronă având, pe un prim nivel, senzori de culoare și strălucire, pentru determinarea
41 iregularităților din probă. Pentru a putea clasifica proba într-o clasă particulară de calitate,
se compară datele achiziționate cu o bază de date de referință.

43 Problema pe care o rezolvă invenția constă în identificarea unor caracteristici fizice
în funcție de temperatură și modul de elasticitate, aflate în strânsă legătură cu vârsta probei
din piele și, implicit, a autenticității sale, prin analiză mecanico-dinamică (DMA).

45 Metoda de autentificare a elementelor din piele veche, conform invenției, constă în
aceea că proba de piele este încălzită în aparatul de analiză mecanică dinamică de la tem-
47 peratura camerei până la 250...280°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10°C/min,
se înregistrează valorile modulului de elasticitate E', se trasează graficul funcției E' = f(t) și

RO 127563 B1

se analizează graficul rezultat; dacă modulul de elasticitate E' prezintă o valoare inițială de peste 100 MPa, urmată de o creștere de 5...30% în domeniul de temperatură 40...100°C și apoi o scădere de peste 50% din valoarea inițială, în intervalul de temperatură 200...250°C, pielea este autentic veche.	1 3
Metoda de autentificare a elementelor din piele veche, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	5
- este sensibilă și precisă;	7
- timp și efort minim de preparare a probei: practic se prelevează o probă cu dimensiunile de 5...10 x 15...25 mm, de obicei dintr-o zonă neexpusă vederii (părți interioare), care se montează ca atare în aparat;	9
- timp de analiză relativ scurt: o măsurătoare durează 80...100 min;	11
- nu se folosesc reactivi, solvenți sau gaze specifice, nu se poluează mediul;	
- din alura curbei E' în funcție de temperatură se poate determina foarte clar dacă proba este o piele veche autentică sau una nouă, folosită drept fals.	13
În continuare, se prezintă 2 exemple de realizare a invenției în legătură cu fig. 1 și 2, ce reprezintă:	15
- fig. 1, curba tipică E' funcție de temperatură, pentru o probă de piele veche;	17
- fig.2, curba tipică E' funcție de temperatură, pentru o probă de piele nouă.	
Exemplul 1. Acest exemplu descrie comportamentul mecanic dinamic pentru o piele veche, de exemplu, coperta Evangheliei editate la București în anul 1760.	19
Conform invenției, se încălzește, în aparatul de analiză mecanică dinamică, proba de piele veche de la temperatura camerei până la 250...280°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10°C/min. Aparatul înregistrează valorile modulului de elasticitate E' și se trasează curba funcției $E' = f(t^\circ)$. Forma curbei este specifică pentru piei vechi și diferită de cea a pieilor noi. Modulul de elasticitate măsurat prezintă următoarele variații: o valoare inițială de peste 100 MPa, o creștere de 5...30% în domeniul de temperatură 40...100°C, din cauza pierderii apei legate fizic, și o scădere de peste 50% din valoarea inițială în domeniul de temperatură 200...250°C, din cauza topirii zonei cristaline a colagenului (fig. 1). Graficele achiziționate se folosesc în cadrul metodei, pentru comparație.	21 23 25 27 29
Se observă astfel că procesul predominant ce are loc la încălzirea acestei mostre din piele veche este denaturarea (topirea) colagenului, respectiv, pierderea rigidității. Acesta este un indicator al vechimii probei respective, deoarece o piele nouă este caracterizată de reticulare, respectiv, creșterea rigidității.	31 33
Exemplul 2. Acest exemplu se referă la analiza mecanică dinamică a unei mostre din piele nouă.	35
Conform invenției, se încălzește în aparatul de analiză mecanică dinamică proba de piele nouă, de la temperatura camerei până la 250...280°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10°C/min. Aparatul înregistrează valorile modulului de elasticitate E' , cu care se trasează curba funcției $E' = f(t^\circ)$; forma curbei este specifică pentru piei noi și diferită de cea a pieilor vechi. Graficele achiziționate se folosesc în cadrul metodei pentru comparație.	37 39
În acest caz se observă următoarele variații ale modulului de elasticitate (măsurat de aparatul de analiză mecanică dinamică): o valoare inițială sub 50 Mpa și o creștere de peste 500% din valoarea inițială până la temperatura de 230°C (fig. 2). Procesul predominant în cazul unei piei noi este reticularea datorată unei cantități mari de agenți de tăbăcire în exces, care la temperaturi de peste 200°C formează noi legături cu matricea de fibre de colagen, crescându-i rigiditatea. Procesul de topire este mult mai puțin evident, fiind observat doar ca o scădere nesemnificativă a modulului de elasticitate la temperaturi de peste 230°C.	41 43 45 47

RO 127563 B1

- 1 În concluzie, pentru pieile vechi se obțin curbe cu profil specific, care pot fi folosite
pentru autentificarea acestora, și anume, o scădere de peste 50% din valoarea inițială a
3 modulului de elasticitate în domeniul de temperatură 200...250°C. Pentru pieile noi se obține
un alt tip de comportament mecanic dinamic, net diferit de cel al probelor vechi, caracterizat
5 prin aceea că modulul de elasticitate crește cu peste 500% din valoarea inițială a sa, până
la temperatura de 230°C.
- 7 Conform invenției, această metodă se aplică în general pentru autentificarea
elementelor din piele cu o vechime mai mare de 50 de ani.

RO 127563 B1

Revendicare

1

Metodă de autentificare a elementelor din piele veche, prin analiza mecanică dinamică, ce constă în încălzirea probei, urmată de măsurători, **caracterizată prin aceea că**, într-o primă fază, se încălzește proba de la temperatura camerei până la 250...280°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5° și 10°C/min, se înregistrează valorile modulului de elasticitate E' , se trasează graficul funcției $E' = f(t)$ și se analizează graficul rezultat; dacă modulul de elasticitate E' prezintă o valoare inițială de peste 100 MPa, urmată de o creștere de 5...30% în domeniul de temperatură 40...100°C, și apoi o scădere de peste 50% din valoarea inițială, în intervalul de temperatură 200...250°C, pielea este autentic veche.

3

5

7

9

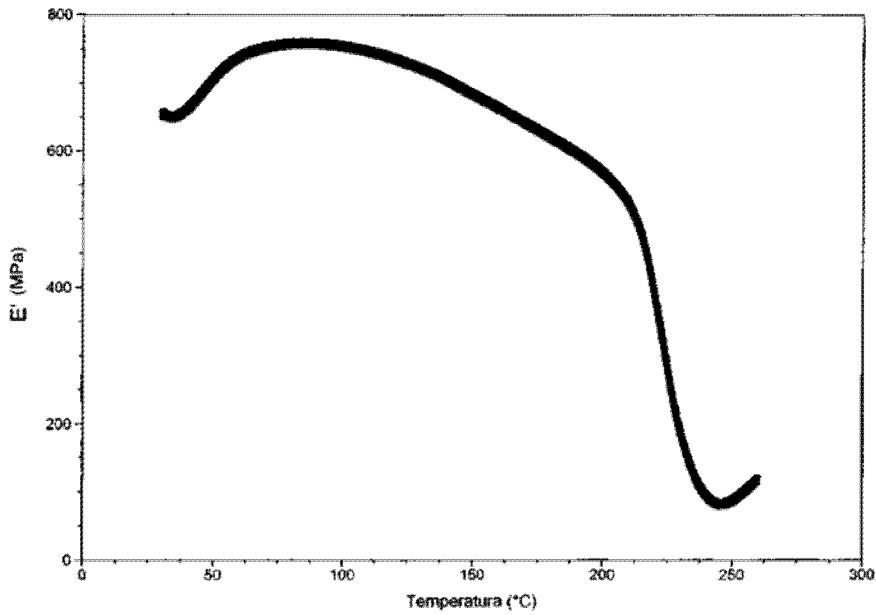


Fig. 1

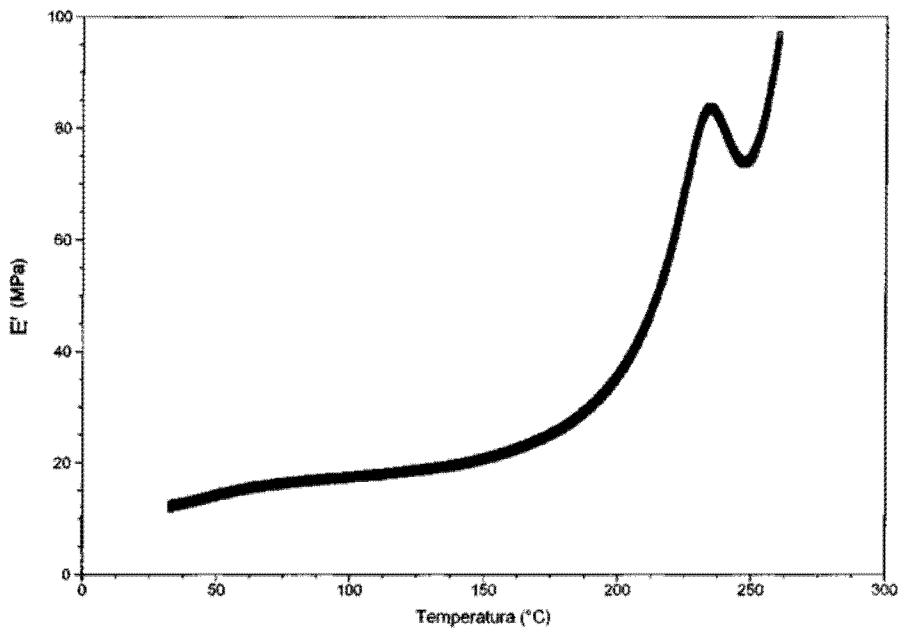


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 430/2016