



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00941

(22) Data de depozit: 17.11.2009

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2011 BOPI nr. 5/2011

(71) Solicitant:  
• 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:  
• CRUDU MARIAN, PREL. GHENCEA  
NR. 36, BL. D4, SC. 1, ET. 1, AP. 3,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DESELNICU VIORICA,  
STR.D-NA CHIAJNA NR.25, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• NICULESCU MIHAELA,  
ALEEA BARAJUL CUCUTENI NR.8,  
BL. M7A, SC.2, ET.1, AP.25, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOCA NICOLAE, BD. BUCUREȘTI,  
BL.105, SC.B, ET.3, AP.29, GIURGIU, GR,  
RO;  
• SUTIMAN DANIEL MIRCEA,  
STR. LOTRULUI NR.13, BL. B 78, ET.1,  
AP.3, IAȘI, IS, RO;  
• SIBIESCU DOINA, STR. NICOLINA NR.19,  
BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;  
• CAILEAN LAURENȚIU ADRIAN,  
BD. NICOLAE IORGĂ NR.34, BL.T5, SC.A,  
ET.8, AP.3, IAȘI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE ȘI UTILIZARE A UNUI PRODUS  
TANANT PENTRU (PRE) TĂBĂCIREA PIEILOR NATURALE

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui produs tanant pentru pretăbăcirea pieilor naturale. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea acidă în soluție 20...50% de acid sulfuric tehnic în apă a șpanurilor de titan, având o compoziție constând din 90...95% Ti, 2...5% V, 1,5...6% Al, 0,001...0,1% Fe, 0,1...0,6% substanțe grase, la o temperatură de 20...70°C, cu agitare timp de 3...48 h, după care soluția

acidă de culoare violacee rezultată se diluează cu apă, se filtrează și se stabilizează prin complexare timp de 2...48 h, după care se alcalinizează cu MgO, NaHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> sau Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, rezultând o soluție tanantă cu pH 1,8...2,2.

Revendicări: 2



**PROCEDEU DE OBTINERE SI UTILIZARE A UNUI PRODUS TANANT  
PENTRU (PRE)TABACIREA PIEILOR NATURALE**

DESCRIERE

<b>OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI</b> Cerere de brevet de inventie Nr. <u>a 2009 00941</u> Data depozit <u>17-11-2009</u>
--

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a unui produs tanant destinat (pre)tăbăcirii pielor naturale și utilizarea acestuia.

Până în prezent abordările adoptate în direcția obținerii de noi produse cu caracter tanant eco-prietenoase menite să înlocuiască sărurile de crom de la operația de (pre)tăbăcire a pielor naturale, au fost din cele mai diverse, de la sinteze complicate, prelucrări directe din minereuri, până la dozări de compuși chimici direct în flotele de pre/tăbăcire pentru sinteze în situ.

O preocupare deosebită în obținerea de compuși cu caracter tanant pe bază de săruri de titan au manifestat-o mai ales cercetatorii din Rusia și fosta URSS [1, 2, 3, 4, 13, 14, 15, 19], India [5], China [17], Franta [8,9], Marea Britanie [7], Italia [6, 11, 12], Germania [16], Japonia [18].

În țară încercările de înlocuire a cromului cu alți tananți anorganici s-au îndreptat mai ales spre obținerea de complecși și heterocomplecși pe baza de Cr-Al, Zr-Al, Cr-Al-Zr, Fe etc. [21 - 23] și mai puțin spre compuși de titan, primele încercari limitându-se la teste de laborator [20]. În majoritatea cazurilor substanțele de plecare în sinteză sunt compuși ai Ti (IV) respectiv sulfatul de titanil [4, 6, 11, 14, 15, 19] mixtură de sulfat de aluminiu și magneziu [8] acid titanium-ferri-feros [2, 3] iar complexanții (liganzii) aparțin unor diverse clase chimice: anhidridă ftalică [3], acid polihidroxicarboxilic [8], citrați, ftalați [10], derivați de polialchil acrilat [11].

O parte din cercetări s-au concretizat prin apariția pe piața de noi produse (cu tehnologiile de aplicare aferente) pentru (pre)tăbăcirea fără crom a pielor naturale, conducând la certe avantaje de ordin ecologic, dar în cele mai multe dintre cazuri persistând dezavantaje de ordin economic (legate în principal de prețul de producție a produsului: utilizarea în sinteză a unor substanțe chimic pure scumpe, sinteze mai mult sau mai puțin complicate, consum mare de manoperă și utilități) dar și logistic (introducerea în circuitul utilizatorilor de materiale auxiliare pentru prelucrarea pielor de compuși noi (cu caracteristici diferite de cele ale auxiliarilor utilizați curent). Din cele prezentate anterior, dar și datorită presiunii crescânde a normelor internaționale de mediu ( mai ales cele privind apele reziduale și a locurilor de depozitare a deșeurilor), problematica eficientizării și rentabilizării procedeelor de obținere și aplicare a produselor tanante fără crom a ramas deschisă cercetării de profil.

La proiectarea procedeuului de obținere și aplicare a noului produs cu caracter tanant s-a tinut cont de urmatoarele elemente :

- industria de pielărie se confruntă astazi cu serioase probleme de mediu, un raport al Băncii Mondiale plasând-o pe locul nouă, într-o ierarhie funcție de impactul negativ asupra mediului;
- principalul deziderat al producătorilor de piele, materiale auxiliare și utilaje este acela de a crește eco-eficiența sectorului de pielărie, acest nou concept încercă să reunească principii tehnologice noi care să conducă la armonizarea criteriilor de performanță economică a organizațiilor productive cu criteriile de protecție a mediului și a omului;
- noile procedee și produse să nu depășească restricțiile ecologice existente, să nu modifice esențial tehnologiile industriale de prelucrare a pielor naturale

existente și nu în ultimul rând să conducă la eficientizări de natură economică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă din elaborarea unor condiții de procedeu pentru obținerea unui tanant ecologic prin valorificarea superioară a unor deșeuri nereciclabile în industria care le-a produs, respectiv șpanul rezultat în tehnologiile de obținere a barelor și lingourilor de titan extrapur.

Procedeul de obținere și utilizare a produsului tanant destinat (pre)tăbăcirii pielor naturale conform invenției, elimină dezavantajele menționate anterior prin aceea că:

- valorifică superior deșeuri nereciclabile în industria neferoasă, care le-a produs, respectiv șpanuri de titan (având compoziția: 90-95% Ti, 2-5% V, 1,5-6% Al, 0,001 – 0,1% Fe, 0,1-0,6% substanțe grase). Șpanul cu compoziția amintită este supus unei dizolvări acide cu soluție 20-50% acid sulfuric tehnic în apă, la o temperatură de 20-70°C, cu agitare continuă sau intermitentă, timp de 3-48h obținându-se o soluție acidă de culoare violacee care în continuare se diluează cu apă, se filtrează, și se stabilizează prin complexare cu substanțe de tip citrat, tartrat, lactat de sodiu, N-hidroxisuccinimida și DLβ-aminoizobutiric [24-37], timp de 2-48h, după care se supune bazificării cu MgO, NaHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> sau Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> din care rezultă o soluție tanantă cu pH-ul 1,8-2,2.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- valorificarea superioară a unor deșeuri nereciclabile în industria care le-a produs, respectiv șpanul rezultat în tehnologiile de obținere a barelor și lingourilor de titan extrapur (cu toate implicațiile favorabile legate de spații de depozitare, transport, valorificare, respectarea legislației de mediu în vigoare);
- evidențierea posibilității utilizării unei resurse de titan concentrat (deloc neglijabilă cantitativ cca. 15 to/an) nevalorificată până în prezent (cu toate implicațiile economice benefice, știut fiind prețul ridicat al acestuia);
- convertirea unui deșeu nereciclabil în industria care l-a produs, într-un factor de creștere a eco-eficienței altui sector (prin înlocuirea totală sau parțială a principalei surse de poluare din industria de pielărie respectiv a sărurilor bazice de crom III);
- procedeul conform invenției de obținere și utilizare a noului produs tanant este simplu, eficient, ieftin, reproductibil;
- utilizare de noi liganzi în sintezele compușilor de coordinație cu caracter tanant;
- diversificarea sortimentală a semifabricatelor de piei și blănuri.

Principalul criteriu de clasificare a deșeurilor de titan este dat de conținutul de impurități pe care acesta îl conține. Aceste impurități se regăsesc în semifabricate rezultate în urma deformării plastice a lingoului. Conținutul cel mai mare de impurități este în deșeurile sub formă de șpan provenite de la prelucrarea mecanică a lingourilor, strunjire și debitare (2-10,5% V, Al, Nb, Ni, Cr, Fe, C, N, O etc) fapt ce le face nereciclabile în tehnologiile de (re)topire în vederea obținerii titanului extrapur (datorită procedurilor de purificare complexe și costisitoare).

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției care cuprinde două părți distincte:

- a) procedeul de realizare a unui produs eco-prietenos de (pre)tăbăcire pe bază de titan recuperat din deșeuri solide nereciclabile;
  - b) procedeul de utilizare a produsului cu toxicitate redusă la (pre)tăbăcirea pielor bovine.
- a) În prima fază șpanul de titan (având compoziția: 90-95% Ti, 2-5% V, 1,5-6% Al,

0,001 – 0,1% Fe, 0,1-0,6% substanțe grase) este supus unei dizolvări acide (cu soluție 20-50% acid sulfuric tehnic în apă) la temperatura camerei sau la cald (30-70°C) cu agitare continuă sau intermitentă, timp de 3-48h, obținându-se o soluție acidă de culoare violacee (culoare specifică compușilor de  $Ti^{3+}$ , respectiv sulfatului titanos  $Ti_2(SO_4)_3$ , care este majoritar, însoțit de sulfații de V, Al și Fe).

Soluția astfel obținută se diluează cu apă, se filtrează și se supune analizelor chimice specifice pentru determinarea conținutului în acizi metalici (în cazul nostru toți cu potențial tanant:  $TiO_2$ ,  $VO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ).

Stabilizarea prin complexare se poate obține prin adăugarea unei game relativ largi de substanțe din categoria citraților, tartraților, lactaților de sodiu (raportul de combinare metal:ligand variind de la 5÷1 la 1÷3), invenția propunând și utilizarea unor liganzi foarte eficienți (n-hidroxisuccinimida și DLβ-aminoizobutiric) nesemnalați în literatura de specialitate ca utilizați în sinteza combinațiilor complexe cu caracter tanant (cu excepția lucrărilor și comunicărilor autorilor invenției) [24- 37].

Durata complexării variază între 2-48h, de la temperaturi de lucru cuprinse între 20-70°C.

Bazificarea se poate executa utilizând substanțe de uz tehnic:  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $MgO$ ,  $(NH_4)HCO_3$ .

Valoarea pH-ului soluției tanante astfel obținută este cuprinsă între 1,8-2,2.

b) Soluția tanantă se dozează în flota de piclate (30-100% raport de flotă, temperatura 25-35°C, 8-10%  $NaCl$ , 0,6%  $H_2SO_4$ , 0,6%  $HCOOH$ , pH= 2,7-3,2, raportate la greutatea pielii gelatină) cantitatea de soluție tanantă (calculată în conținut de oxizi metalici raportate la greutatea pielii gelatină/piclată) variază între 1-10% funcție de gradul de tanare urmărit\* (caracterizat de valoarea temperaturii de contracție (70-90°C) și modul de prelucrare ulterioară Practic procesul de (pre)tăbăcire începe sub acțiunea soluției tanante cu conținut preponderent de  $Ti_2(SO_4)_3$  (caracterizată prin culoarea violacee dar și printr-un potențial tanant mai scăzut al  $Ti^{3+}$ ).

Odată cu oxidarea  $Ti^{3+}$  la  $Ti^{4+}$  în flotă, atât pieile cât și flota care prezentau o culoare violacee se „decolorează”, (pieile devenind aproape albe, iar flota incoloră) potențialul tanant al produsului crescând semnificativ.

După controlul pătrunderii produsului tanant în piele (după 1-3 ore) se începe bazificare prin adăugarea în porți mici, la interval de 20-30 minute, a unei cantități de 2-4%  $MgO$ ,  $NaHCO_3$  sau  $Na_2CO_3$  timp de 2-4 ore (până la o valoare de pH=3,7-4,2). Rezistența hidrotermică colagenului dermic este suficientă pentru ca pielea astfel (pre)tăbăcită să reziste prelucrărilor mecanice ulterioare (despicare, egalizare, temperatura de contracție minim unanim acceptată fiind de ~70°C). După (pre)tăbăcire pieile se scot din utilaj (butoi rotativ, 7-15 rotații/min.), se stivuiesc pe boc pentru odihnă, perioadă de timp necesară definitivării reacțiilor chimice dintre grupele reactive ale colagenului dermic și compușii chimici cu caracter tanant.

---

\* din acest motiv s-a utilizat pe tot parcursul expunerii (începând chiar cu titlul) expresia (pre)tanare respectiv (pre)tăbăcire

## PROCEDEU DE OBTINERE SI UTILIZARE A UNUI PRODUS TANANT PENTRU (PRE)TABACIREA PIEILOR NATURALE

### REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unui produs tanant cu toxicitate redusă destinate înlocuirii totale sau parțiale a sărurilor de crom de la operația de (pre)tăbăcire a pieilor naturale, caracterizat prin aceea că șpanurile de titan având compoziția: 90-95% Ti, 2-5% V, 1,5-6% Al, 0,001 – 0,1% Fe, 0,1-0,6% substanțe grase, este supus unei dizolvări acide cu soluție 20-50% acid sulfuric tehnic în apă, la o temperatură de 20-70°C, cu agitare continuă sau intermitentă, timp de 3-48 h obținându-se o soluție acidă de culoare violacee care în continuare se diluează cu apa, se filtrează, și se stabilizează prin complexare cu substanțe de tip citrat, tartrat, lactat de sodiu, N-hidroxisuccinimida și DLβ-aminoizobutiric [24-37], timp de 2-48 h, după care se supune bazificării cu MgO, NaHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> sau Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> din care rezultă o soluție tanantă cu pH-ul 1,8-2,2.
2. Procedeu de utilizare a produsului tanant cu toxicitate redusă definit la revendicarea 1, folosit la (pre)tăbăcirea pieilor naturale este caracterizat prin aceea că soluția tanantă cu un pH de 1,8-2,2, se dozează în flota de piclare între 1-10% (calculată în conținut de oxizi metalici raportate la greutatea pielii gelatină/piclată), procesul de (pre)tăbăcire începe sub acțiunea soluției tanante cu conținut preponderent de Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (caracterizată prin culoarea violacee și printr-un potențial tanant mai scăzut al Ti<sup>3+</sup>), continuă cu oxidarea Ti<sup>3+</sup> la Ti<sup>4+</sup> în flotă, atât pieile cât și flota care prezentau o culoare violacee „decolorându-se”, (pieile devenind aproape albe, iar flota incoloră) potențialul tanant al produsului crescând semnificativ, se agită timp de 3-7 ore, la o temperatură de 25-35°C. După controlul pătrunderii produsului tanant în piele se începe bazificare prin adăugarea în porți mici, la interval de 20-30 minute, a unei cantități de 2-4% MgO, NaHCO<sub>3</sub> sau Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> timp de 2-4 ore (până la o valoare de pH=3,7-4,2), rezultând piei de culoare deschisă, aproape albe, caracterizate de o rezistență hidrotermică suficient de mare (temperaturi de contracție cuprinse între 70 - 90°C) pentru a fi prelucrate mecanic în maniera cunoscută. După (pre)tăbăcirea pieile se scot din utilaj (butoi rotativ, 7-15 rotații/min.), se stivuiesc pe boc pentru odihnă, perioadă de timp necesară definitivării reacțiilor chimice dintre grupele reactive ale colagenului dermic și compușii chimici cu caracter tanant pentru ca pielea astfel (pre)tăbăcită să reziste prelucrărilor mecanice ulterioare (despicare, egalizare).