



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00941**

(22) Data de depozit: **17.11.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE- ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **DESELNICU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NICULESCU MIHAELA-DOINA,
ALEEA BARAJUL CUCUTENI NR.8, BL.M 7
A, 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, ȘOS.NICOLINA NR.19,
BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;**
• **CAILEAN LAURENȚIU-ADRIAN,
BD.NICOLAE IORGA NR.34, BL.T 5, SC.A,
ET.8, AP.3, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 4504271 A; US 4396387 A;
EP 0187473 A1**

(54) **PROCEDEU DE TANARE A PIEILOR NATURALE CU
UTILIZARE DE SĂRURI DE TITAN**



RO 126300 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui produs tanant destinat (pre)tăbă-
cirii pielor naturale și la utilizarea acestuia.

3 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)tăbă-
5 cire a pieilor 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
7 sinteze *in situ*.

O preocupare deosebită în obținerea de compuși cu caracter tanant pe bază de săruri
9 de titan au manifestat-o mai ales cercetătorii din Rusia și fosta URSS [US 3938951(A),
US 4396387(A); CA 1164607 (A2), US 4504271 (A), RU 2057185 (C1), RU 2113492 (C1),
11 RU 2112809 (C1), RU 2103372 (C1)], India [IN 163832 (A1)], China [CN 101033494 (A)],
Franța [EP 0291165 (A1); EP 0290143 (A1)], Marea Britanie [US 4937009 (A)], Italia
13 [EP 0187473 (A1), IT 1243347 (B); IT 1262542 (B)], Germania [RU 2112809 (C1)], Japonia
[CN 101033494 (A)].

15 În țară, încercările de înlocuire a cromului cu alți tananți anorganici s-au îndreptat mai
ales spre obținerea de complecși și heterocomplecși pe bază de Cr-Al, Zr-Al, Cr-Al-Zr, Fe
17 etc [Gaidau C, Platon F.- „Alternativa ecologică de tăbăcire a pielor bovine pentru
încălțăminte - tăbăcirea wet-white" Simpozion ICPI, oct. 1996, București; Platon F. -
19 „Studii privind sinteza unor heterocomplecși metalici și modul de interacțiune cu
substanța dermică în vederea stabilirii posibilităților de utilizare a unor tăbăciri fără
21 crom sau cu conținut redus de crom" - Lucrare ICPI-București, 1991;] și mai puțin spre
compuși de titan, primele încercări limitându-se la teste de laborator [Chiriță A., Siretchi N. -
23 „Încercări de tăbăcire cu titan", al V-lea Simpozion Național de Chimia și Tehnologia
Pielii, Înlocuitorilor și Confecțiilor din Piele și Înlocuitori, vol., 19-20 oct. 1989, Iași;].
25 În majoritatea cazurilor, substanțele de plecare în sinteză sunt compuși ai Ti (IV), respectiv,
sulfatul de titanil, mixtură de sulfat de aluminiu și magneziu, acid titanium-ferri-feros, iar com-
27 plexanții (liganzii) aparțin unor diverse clase chimice: anhidridă ftalică, acid polihidroxicar-
boxilic, citrați, ftalați, derivați de polialchil acrilat.

29 O parte din cercetări s-au concretizat prin apariția pe piață de noi produse (cu tehnolo-
giile de aplicare aferente) pentru (pre)tăbăcirea fără crom a pielor naturale, conducând la
31 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
33 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
35 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
37 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
39 și aplicare a produselor tanante fără crom a rămas deschisă cercetării de profil.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din elaborarea unor parametri de
41 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
43 obținere a barelor și lingourilor de titan extrapur.

Procedeu de obținere și utilizare a produsului tanant destinat (pre)tăbăcirii pielor
45 naturale, conform invenției, elimină dezavantajele menționate anterior, prin aceea că: se
realizează în două faze, într-o primă fază având loc obținerea produsului tanant sub formă
47 de soluție, constând din supunerea unei dizolvări acide cu soluție 20...50% acid sulfuric
tehnic în apă, de șpanuri de titan având compoziția de 90...95% Ti, 2...5% V, 1,5...6% Al,

RO 126300 B1

0,001...0,1% Fe, 0,1...0,6% substanțe grase, 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 apă, se filtrează și se stabilizează prin complexare cu substanțe de tip citrat, tartrat, lactat de sodiu, N-hidroxisuccinimidă și DLp-aminoizobutiric, timp de 2...48 h, după care se supun bazificării cu MgO, NaHCO ₃ , (NH ₄)HCO ₃ sau Na ₂ CO ₃ din care rezultă o soluție tanantă cu pH-ul 1,8...2,2. Într-o a doua fază are loc (pre)tăbăcirea pieilor naturale prin dozarea soluției obținute în flota de piclare între 1 și 10%, calculată în conținut de oxizi metalici raportați la greutatea pielii gelatină/piclată, procesul de (pre)tăbăcire începând sub acțiunea soluției tanante cu conținut preponderent de Ti ₂ (SO ₄) ₃ , caracterizată prin culoare violacee și printr-un potențial tanant mai scăzut al Ti ³⁺ , și continuă cu oxidarea Ti ³⁺ la Ti ⁴⁺ în flotă, în care atât pieile, cât și flota, care prezentau o culoare violacee, „se decolorează”, pieile devenind aproape albe și flota incoloră, potențialul tanant al produsului crescând semnificativ, se agită timp de 3...7 h, la o temperatură de 25...35°C, se controlează pătrunderea produsului tanant în piele, se începe bazificarea prin adăugarea în porțiuni mici, la interval de 20...30 min, a unei cantități de 2...4% MgO, NaHCO ₃ sau Na ₂ CO ₃ timp de 2...4 h, 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, cu temperaturi de contracție cuprinse între 70 și 90°C, pentru a fi prelucrate mecanic în mod în sine cunoscut, după (pre)tăbăcire pieile se scot din utilajul constând dintr-un butoi rotativ, cu 7...15 rot/min, se stivuiesc pe boc, pentru odihnă, o 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, de despicare, egalizare.	1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23
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);	25 27
- evidențierea posibilității utilizării unei resurse de titan concentrat (deloc neglijabilă cantitativ, circa 15 t/an), nevalorificată până în prezent (cu toate implicațiile economice benefice, știut fiind prețul ridicat al acestuia);	29 31
- 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);	33
- procedeul conform invenției de obținere a noului produs tanant este simplu, ieftin, reproductibil și utilizarea eficientă;	35
- utilizare de noi liganzi în sintezele compușilor de coordinație cu caracter tanant;	37
- diversificarea sortimentală a semifabricatelor de piei și blănuri.	
La proiectarea procedeeului de obținere și aplicare a noului produs cu caracter tanant, s-a ținut cont de următoarele elemente:	39
- industria de pielărie se confruntă astăzi cu serioase probleme de mediu, un raport al Băncii Mondiale plasând-o pe locul nouă, într-o ierarhie în funcție de impactul negativ asupra mediului;	41 43
- 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;	45 47
- noile procedee și produse să nu depășească restricțiile ecologice existente, să nu modifice esențial tehnologiile industriale de prelucrare a pieilor naturale existente și nu în ultimul rând să conducă la eficientizări de natură economică.	49

RO 126300 B1

1 Principalul criteriu de clasificare a deșeurilor de titan este dat de conținutul de impu-
rități pe care acesta îl conțin. Aceste impurități se regăsesc în semifabricate rezultate în urma
3 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
5 (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
7 și costisitoare).

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

a) procedeu de realizare a unui produs eco-prietenos de (pre)tăbăcire pe bază de
11 titan recuperat din deșeuri solide nereciclabile;

b) procedeu de utilizare a produsului cu toxicitate redusă la (pre)tăbăcirea pieilor
13 bovine.

a) În prima fază șpanul de titan (având compoziția: 90...95% Ti, 2...5% V, 1,5...6%
15 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
17 continuă sau intermitentă, timp de 3...48 h, obținându-se o soluție acidă de culoare violacee
(culoare specifică compușilor de Ti^{3+} , respectiv, sulfatului titanos $Ti_2(SO_4)_3$, care este
19 majoritar, însoțit de sulfatii de V, Al și Fe).

Soluția astfel obținută se diluează cu apă, se filtrează și se supune analizelor chimice
21 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
23 de substanțe din categoria citraților, tartraților, lactaților de sodiu (raportul de combinare
25 metal:ligand variind de la 5...1 la 1...3), invenția propunând și utilizarea unor liganzi foarte
eficienți (n-hidroxisuccinimida și DLp-aminoizobutiric) nesemnalați în literatura de specialitate
27 ca utilizați în sinteza combinațiilor complexe cu caracter tanant (cu excepția lucrărilor și
comunicărilor autorilor invenției),

Durata complexării variază între 2 și 48 h, de la temperaturi de lucru cuprinse între
29 20 și 70°C.

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

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

b) Soluția tanantă se dozează în flota de piclate (30...100% raport de flotă, tempe-
35 ratura 25...35°C, 8...10% NaCl, 0,6% H_2SO_4 , 0,6% HCOOH, pH = 2,7...3,2, raportate la greu-
tatea pielii gelatină) cantitatea de soluție tanantă (calculată în conținut de oxizi metalici rapor-
37 tate la greutatea pielii gelatină/piclată) variază între 1 și 10%, în funcție de gradul de tanare
urmărit (caracterizat de valoarea temperaturii de contracție (70...90°C) și modul de prelucrare
39 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
41 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
43 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 h), se începe
45 bazificarea prin adăugarea în porți mici, la interval de 20...30 min, a unei cantități de 2...4%
47 MgO , $NaHCO_3$ sau Na_2CO_3 timp de 2...4 h (până la o valoare de pH = 3,7...4,2). Rezistența
hidrotermică a colagenului dermic este suficientă pentru ca pielea astfel (pre)tăbăcită să
49 reziste prelucrărilor mecanice ulterioare (despicare, egalizare, temperatura de contracție
minimă unanim acceptată fiind de ~70°C). După (pre)tăbăcire, pieile se scot din utilaj (butoi
51 rotativ, 7...15 rot/min), se stivuiesc pe boc pentru odihnă, perioadă de timp necesară definiti-
vării reacțiilor chimice dintre grupele reactive ale colagenului dermic și compușii chimici cu
53 caracter tanant.

Procedeu de tanare a pieilor naturale, cu utilizare de săruri de titan, **caracterizat prin aceea că se realizează în două faze, într-o primă fază având loc obținerea produsului tanant sub formă de soluție, constând din supunerea unei dizolvări acide cu soluție 20...50% acid sulfuric tehnic în apă, de șpanuri de titan având compoziția de 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 continuă sau intermitentă, timp de 3...48 h, 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-hidroxisuccinimidă și DLP-aminoizobutiric, în raport de combinare metal:ligand ce variază de la 5...1 la 1...3, timp de 2...48 h, după care se supun bazificării cu MgO, NaHCO₃, (NH₄)HCO₃ sau Na₂CO₃ din care rezultă o soluție tanantă cu pH-ul 1,8...2,2, iar într-o a doua fază are loc (pre)tăbăcirea pieilor naturale prin dozarea soluției obținute în flota de piclare între 1 și 10%, calculată în conținut de oxizi metalici raportați la greutatea pielii gelatină/piclată, procesul de (pre)tăbăcire începând sub acțiunea soluției tanante cu conținut preponderent de Ti₂(SO₄)₃, caracterizată prin culoare violacee și printr-un potențial tanant mai scăzut al Ti³⁺, și continuă cu oxidarea Ti³⁺ la Ti⁴⁺ în flotă, în care atât pieile, cât și flota, care prezentau o culoare violacee, „se decolorează”, pieile devenind aproape albe și flota incoloră, potențialul tanant al produsului crescând semnificativ, se agită timp de 3...7 h, la o temperatură de 25...35°C, se controlează pătrunderea produsului tanant în piele în 1...3 h, se începe bazificarea prin adăugarea în porțiuni mici, la interval de 20...30 min, a unei cantități de 2...4% MgO, NaHCO₃ sau Na₂CO₃ timp de 2...4 h, 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, cu temperaturi de contracție cuprinse între 70 și 90°C, pentru a fi prelucrate mecanic în mod în sine cunoscut, după (pre)tăbăcirea pieile se scot din utilajul constând dintr-un butoi rotativ, cu 7...15 rot/min, se stivuiesc pe boc, pentru odihnă, o 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, de despicare, egalizare.**

