



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00958

(22) Data de depozit: 27.09.2011

(41) Data publicării cererii:  
29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ȘI  
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.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• IOANNIDIS IOANNIS, STR. VASILE  
BURLA NR. 5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• DESELNICU DANA CORINA,  
DOAMNA GHIAJNA NR. 25, AP. 2,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CRUDU ANDRA MANUELA,  
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR. 36,  
BL. D4, SC. A, AP. 3, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE DE TANARE ȘI PROCEDU DE TANARE A  
PIELOR BOVINE UTILIZÂND COMPOZIȚIA DE TANARE  
OBȚINUTĂ

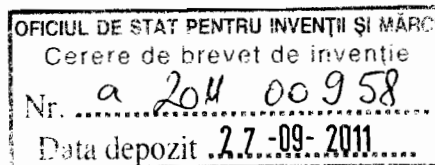
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de tanare și la un procedeu pentru utilizarea acesteia pentru tanarea pieilor de bovine. Compoziția conform invenției este constituită din 45...55% apă, 13...20% sulfat de aluminiu tehnic, 10...13% acid sulfuric tehnic, 4...7% deșeuri solide de titan conținând minimum 90% titan, 13...18% citrat de sodiu tehnic, 1,5...3,5% oxid de magneziu tehnic, având aspect unei pulberi de culoare gri deschis, cu un conținut de titan și aluminiu de 14...16%, și o valoare a pH-ului unei soluții 10% de 2,1...2,3. Procedeu de tanare fără crom a pieilor de bovine, pentru realizarea unor semifabricate tip wet-white, constă în tratarea

pieilor cu o cantitate echivalentă de 2...6% oxizi metalici, raportat la greutatea pielii gelatină, direct în flota de piclare cu raport de flotă de 30...80%, pH 2,6...2,9, temperatură 25...26°C, densitate 1,06...1,055, cu care pH-ul scade la 1,3...1,5, timp de 10...30 min, după care pH-ul flotei se ridică la 3,7...3,9 și se face fixarea în piele cu 2...3% agenți alcalini, pieile rezultate având un conținut de 3...5% oxizi metalici, 3...5% cenușă, 3...4 pH extract apos și minimum 75°C temperatură de contracție.

Revendicări: 3





## **COMPOZITIE DE TANARE SI PROCEDEU DE TANARE A PIEILOR BOVINE UTILIZAND COMPOZITIA DE TANARE OBTINUTA**

Invenția se refera la o compoziție de tanare si procedeu de tanare a pieilor bovine utilizând compoziția de tanare obținuta.

Deși nu se încadrează între domeniile tehnologice de vârf, prelucrarea pieilor a prezentat o evoluție ascendentă mai ales datorită creșterii continue a cererii de produse din piele, precum și a diversificării domeniilor de utilizare ale acestora. Având în vedere specificul utilizării articolelor din piele naturală uzuale (incaltaminte, îmbracaminte, marochinărie, tapiserie auto, mobile) cu care oamenii vin în contact direct, s-a impus asigurarea utilizatorilor împotriva posibilelor efecte negative pe care acestea le-ar putea produce asupra sănătății lor.

În acest context, consumatorii doresc tot mai mult să cunoască locul și modalitatea de producere a produselor pe care le cumpără, pielea și produsele din piele dobândind astfel o mare "vizibilitate" și implicit o cerere de responsabilizare mai mare din punct de vedere social și față de mediu.

Pentru substanțele nedorite ce se pot găsi în pielea finită și produsele din piele (formaldehida, crom (III), compuși organo-stanici, nichel, cadmiu, plumb, anumite amine organice, etc.) s-au stabilit limite și s-au pus la punct metode de investigare pentru detectarea lor cantitativă și calitativă.

Din largă gamă a produselor chimice utilizate în prelucrarea pieilor și recunoscute pentru potențialul lor eco-toxic, o atenție specială trebuie să li se acorde celor cu conținut de metale grele, din cauza efectelor ce le pot produce în timp, prin acumulare.

Principala sursă de metale grele este data de operația de tanare minerală, din cauza sărurilor bazice de crom, utilizate pe scară largă (peste 80% din producția mondială de piei moi). Sistemul de tanare cu săruri de crom se afla de mai mulți ani sub o continuă presiune a organizațiilor ecologice și a reglementărilor internaționale, din considerente de poluare și toxicologice.

Atât pe plan național, cât și la nivel internațional se caută soluții pentru înlocuirea sărurilor de crom cu săruri ale altor metale, cum sunt: Titan, Aluminiu, Fer sau compuși organici cu proprietăți tanante.

Astfel se cunosc brevete, după cum urmează:

Conform patent CN101033494 (A)/2007 se cunoaște o compoziție tanantă care conține silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și sulfat de zirconiu și sodiu de sinteză care poate fi utilizată la tanarea pieilor conducând la piei cu o temperatură de contracție de 105°C.

Conform brevetelor RU2103372/1998 și RU2112809 (C1)/1998 se cunosc compoziții tanante pe baza de sulfat de titan obținute prin procedee care implică cristalizări, filtrări și tratamente de precipitare complicate și cu preț de cost ridicat.

Conform brevet JP2006213915 (A)/2006 se cunoaște o compoziție tanantă pe baza de dioxid de titan prin modificarea suprafeței și acoperire prin stropire cu dioxid de siliciu la temperatură.

Conform brevet IT1262542 (B)/ 1996 se cunoaște un procedeu de pre-tabacire a pieilor pentru obținerea de piei wet-white utilizând produse pe baza de săruri de titan, care se desfășoară în flota de piclare, apoi se lasă pieile într-un mediu umed pentru încă 30 de ore înainte de tăbăcirea propriu-zisă și operațiile de prelucrare ulterioare, procedeu ce implică durată mare de procesare a pieilor.

Conform brevet EP0290143 (A1)/1988 se cunoaște o compoziție tananta pe baza unui amestec de ioni de aluminiu (III) și titan (IV) mascați cu un acid poli(hidroxi)monocarboxilic și o sare bazică a unui metal alcalin și un proces de pre-tanare, tanare și re-tanare a pieilor folosind agentul tanant singur sau în conjuncție cu alți agenți tananți.

Pe plan național se cunosc brevete, ca de exemplu: RO103051 (B1)/1992, RO103050 (A2)/1991 și RO103050 (B1)/1992 care prezintă compoziții tanante pe baza de săruri de crom și aluminiu și procedee de tanare a pieilor bovine. Aceste procedee au însă dezavantajul folosirii sărurilor de crom chiar dacă sunt într-o proporție mai mică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unei compoziții de tanare a pieilor bovine și a unui procedeu de tanare a pieilor bovine utilizând compoziția tananta în vederea obținerii unor semifabricate de tip wet-white, fără conținut de crom.

Compoziția de tanare conform invenției înalță dezavantajele prezentate la compozițiile cunoscute prin aceea că este constituită din 45-55% apă, 13-20% sulfat de aluminiu tehnic, 10-13% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96%, 4-7% deșeuri solide de titan cu conținut de min. 90% titan, 13-18% citrat de sodiu tehnic, 1,5-3,5% oxid de magneziu tehnic, care după concentrare și deshidratare are aspectul unei pulberi de culoare gri deschis, cu un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 14-16% și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1-2,3 sau care poate fi obținută sub formă de soluție având un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 10-14%.

Procedeu de tanare a pieilor bovine conform invenției pentru obținerea semifabricatelor de piele tip wet-white, care constă în aceea că utilizează o cantitate din compoziția tananta echivalentă cu 2-6% oxizi metalici raportată la greutatea pielii gelatină, direct în flota de piclare cu parametrii 30-80% raport de flota, pH=2,6-2,9, temperatura 25-26°C, o densitate de 1,060-1,055g/cm<sup>3</sup>, cu care se scade pH-ul flotei până la valori de 1,3-1,5, cu pătrundere rapidă în țesutul dermic într-un timp de 10-30 min., după care se crește valoarea pH-ului flotei până la 3,7-3,9 când are loc fixarea în piele cu 2-3% agenți de bazificare aleși dintre oxid de magneziu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, rezultând semifabricate de piele tip wet-white cu următoarele caracteristici: 3-5% conținut în oxizi metalici, 3-5% cenușă, min. 70°C temperatura de contracție, 3-4 pH-ul extractului apos.

Avantajele propunerii de invenție constau în faptul că:

- pentru obținerea compoziției tanante se valorifică deșeuri provenite din sectorul prelucrării metalelor neferoase;
- compoziția de tanare se obține printr-un procedeu simplu și la un preț de cost semnificativ redus față de alte compoziții pe baza de sulfat de titanil;

- nu se modifica tehnologiile curente de prelucrare a pieilor;
- se obțin semifabricatele de piei wet-white cu caracteristici fizico-chimice la nivelul de performanta impus acestor sortimente;
- obținerea semifabricatelor de tip wet-white permite o mai larga diversificare sortimentala si coloristica in tăbăcarii;
- permite eco-etichetarea semifabricatelor de piele si a produselor confecționate din acestea;
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcarii pentru tratarea efluenților care nu mai conțin crom;
- permite o mai larga valorificare a deșeurilor de piei wet-white fara conținut de crom in agricultura, zootehnie, cosmetica si alte utilizări industriale;
- compoziția tananta si pieile obtinute cu aceasta prezinta eco-toxicitate redusa si contribuie la menținerea sanatatii populației si la protecția mediului înconjurător.

Se dau in continuare trei exemple de realizare a invenției specifice realizării compoziției tanante si procedeului de tanare utilizând compoziția tananta.

#### Exemplul 1:

Compoziție tananta pentru tanarea pieilor bovine care se obține intr-un vas de reacție antiacid prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, agitator tip ancora si posibilitate de evacuare a gazelor rezultate in timpul sintezei, in care se introduc 24% apa industrială, 15% sulfat de aluminiu de calitate tehnica, se agita timp de 30 minute la 30°C, apoi se adăuga 11,3% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96% si 4,5% deșeuri solide provenite din industria de prelucrare a metalelor neferoase cu un conținut in titan de min. 90%, in porții mici, cu agitare intermitenta si încălzire la 90°C timp de 180 minute, pana la completa dizolvare a deșeurilor metalice, după care se adăuga 17% citrat de sodiu dizolvat in prealabil in 26% apa si se continua agitarea la temperatura de 90°C timp de 360 minute, se raceste amestecul la 30-35°C si se adăuga 2,3% oxid de magneziu sub agitare 360 minute pana la un pH final al compoziției sub forma de soluție de 1,8-2,2, după care compoziția se filtrează, se concentrează si se deshidratează prin liofilizare sau atomizare, rezultând o pulbere de culoare gris deschis având un conținut in oxizi metalici de titan si aluminiu de 15% si o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1-2,3.

#### Exemplul 2:

Compoziție tananta pentru tanarea pieilor bovine care se obține intr-un vas de reacție antiacid prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, agitator tip ancora si posibilitate de evacuare a gazelor rezultate in timpul sintezei, in care se introduc 28% apa industrială, 19% sulfat de aluminiu de calitate tehnica, se agita timp de 30 minute la 30°C, apoi se adăuga 12% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96% si 5,66% deșeuri solide provenite din industria de prelucrare a metalelor neferoase cu un conținut in titan de min. 90%, in porții mici, cu agitare intermitenta si încălzire la 80-90°C timp de 230 minute, pana la completa dizolvare a deșeurilor metalice, după care se adăuga 14,17% citrat de sodiu dizolvat in prealabil in 19% apa si se continua agitarea la temperatura de 90°C timp de 180 minute, se raceste amestecul la 30-35°C si se adăuga 2,8% oxid de magneziu sub agitare 360 minute pana la un pH final al compoziției sub forma de soluție de 1,8-1,9, după care compoziția se filtrează rezultând o soluție de culoare albastru-violet, având un

conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 12% și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 1,8-1,9.

Exemplul nr. 3:

Piele bovine conservate prin sărare prelucrate până la faza de piclare inclusiv după procedee cunoscute se supun operației de tanare în butoi rotativ cu o turatie de 7-14 rot/min, în flota de piclare având parametrii 50% raport de flota, pH=2,8-2,9, temperatura 25-26°C, o densitate de 1,060-1,055g/cmc prin dozarea unei cantități din compoziția de tanare obținută conform revendicării 1 sau 2 echivalentă cu 4% oxizi metalici de titan și aluminiu, raportată la greutatea pieilor gelatina, direct în flota când, atât flota cât și pieile se colorează în violet-albăstrui și pH-ul flotei scade până la valoarea de 1,3-1,4, se agită 30 minute, se controlează pătrunderea compoziției tanante în piele prin vizualizarea culorii violet-albăstrui în secțiunea pielii, se ajustează valoarea pH-ului flotei de tanare până la valoarea de 1,8-2,0 cu 1% MgO tehnic, se continuă agitarea timp de 120 minute, timp în care se constată o “decolorare” treptată atât a pieilor, cât și a flotei, astfel încât după cca. 120 minute, pieile devin deschise la culoare iar flota transparentă, după care se execută operația de bazificare prin adăugarea în flota a 2% MgO tehnic raportat la greutatea pielii gelatina și se crește temperatura flotei de la 25°C la 35°C și se rotește butoiul timp de încă 360 minute. Pieile rezultate au o față netedă, aspect plăcut, culoare aproape albă, plinătate foarte bună și o rezistență hidrotermică, 70-72°C suficient de bună pentru comportare corespunzătoare la operațiile mecanice ulterioare de stoarcere, despicare și egalizare, 4% conținut în oxizi metalici, 4,5% cenușă, 3,5 pH-ul extractului apos.

În continuare pieile sunt prelucrate la retanare și finisare într-o manieră cunoscută.

## REVENDICARI

1. Compoziție de tanare a pieilor bovine caracterizata prin aceea ca este constituita din 45-55% apa, 13-20% sulfat de aluminiu tehnic, 10-13% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96%, 4 - 7% deșeuri solide de titan cu conținut de min. 90% titan, 13-18% citrat de sodiu tehnic, 1,5-3,5% oxid de magneziu tehnic, care după concentrare și deshidratare are aspectul unei pulberi de culoare gris deschis, cu un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 14-16% și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1-2,3.
2. Compoziție de tanare a pieilor bovine conform revendicării 1, caracterizata prin aceea ca se obține sub forma de soluție având un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 10-14%.
3. Procedeu de tanare a pieilor bovine utilizând o compoziție tananta sub forma de pulbere, definita în revendicarea 1 sau sub forma de soluție conform revendicării 2, pentru obținerea semifabricatelor de piele tip wet-white, caracterizat prin aceea ca se dozează o cantitate echivalenta cu 2-6% oxizi metalici raportata la greutatea pielii gelatina, direct în flota de piclare cu parametrii 30-80% raport de flota, pH=2,6-2,9, temperatura 25-26°C, o densitate de 1,060-1,055g/cmc, cu care se scade pH-ul flotei până la valori de 1,3-1,5, cu pătrundere rapida în țesutul dermic într-un timp de 10-30 min., după care se crește valoarea pH-ului flotei până la 3,7-3,9 când are loc fixarea în piele cu 2-3% agenți de bazificare aleși dintre oxid de magneziu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, din care rezulta sub forma de semifabricat piei tip wet-white cu următoarele caracteristici: 3-5% conținut în oxizi metalici, 3-5% cenușa, min. 70°C temperatura de contracție, 3-4 pH-ul extractului apos.