



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00958**

(22) Data de depozit: **27.09.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI 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;**

• **DESELCICU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IOANNIDIS IOANNIS, STR.VASILE BURLĂ
NR.5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DESELCICU DANA CORINA,
DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRUDU ANDRA MANUELA,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 103051; RO 103050; EP 0290143 A1

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE TANARE A
PIEILOR BOVINE**



RO 127529 B1

1 Inventția se referă la o compoziție de tanare a pieilor bovine și la un procedeu de
tanare utilizând compoziția de tanare obținută.

3 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
5 piele, precum și a diversificării domeniilor de utilizare ale acestora. Având în vedere speci-
ficul utilizării articolelor din piele naturală uzuale (încălțăminte, îmbrăcăminte, marochinărie,
7 tapiserie auto, mobile), cu care oamenii vin în contact direct, s-a impus asigurarea utili-
zatorilor împotriva posibilelor efecte negative, pe care acestea le-ar putea produce asupra
9 sănătății lor.

11 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
13 social și față de mediu.

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

Din larga gamă a produselor chimice, utilizate în prelucrarea pieilor și recunoscute
19 pentru potențialul lor ecotoxic, o atenție specială trebuie să li se acorde celor cu conținut de
metale grele, din cauza efectelor pe care le pot produce în timp, prin acumulare.

21 Principala sursă de metale grele este dată de operația de tanare minerală, din cauza săru-
rilor bazice de crom, utilizate pe scară largă (peste 80% din producția mondială de piei moi).
23 Sistemul de tanare cu săruri de crom se află de mai mulți ani sub o continuă presiune a
organizațiilor ecologice și a reglementarilor internaționale, din considerente de poluare și
25 toxicologice.

Atât pe plan național, cât și la nivel internațional, se caută soluții pentru înlocuirea
27 sărurilor de crom cu săruri ale altor metale, cum sunt: titan, aluminiu, fier sau compuși orga-
nici cu proprietăți tanante.

29 Astfel, se cunosc brevete, după cum urmează:

31 Conform cererii de brevet **CN 101033494 (A)/2007**, se cunoaște o compoziție
tanantă, care conține silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și sulfat de zirconiu și sodiu de sin-
teză, care poate fi utilizată la tanarea pieilor, conducând la piei cu o temperatură de con-
33 tracție de 105°C.

35 Conform brevetelor **RU 2103372/1998** și **RU 2112809 (C1)/1998**, se cunosc
compoziții tanante pe bază de sulfat de titanil, obținute prin procedee care implică cristalizări,
filtrări și tratamente de precipitare complicate și cu preț de cost ridicat.

37 Din cererea de brevet **JP 2006213915 (A)/2006**, se cunoaște o compoziție tanantă
pe bază de dioxid de titan, care realizează modificarea suprafeței și acoperire prin stropire
39 cu dioxid de siliciu la temperatură.

41 Din brevetul **IT 1262542 (B)/1996**, se cunoaște un procedeu de pretăbăcire a pieilor,
pentru obținerea de piei tăbăcite fără crom, utilizând produse pe bază de săruri de titan, care
se desfășoară în flota de piclare, apoi se lasă pieile într-un mediu umed, pentru încă 30 h,
43 înainte de tăbăcirea propriu-zisă și operațiile de prelucrare ulterioare, procedeu ce implică
durată mare de procesare a pieilor.

45 Din cererea de brevet **EP 0290143 (A1)/1988**, se cunoaște o compoziție tanantă pe
bază unui amestec de ioni de aluminiu (III) și titan (IV), mascați cu un acid poli(hidroxi) mono-
47 carboxilic, și o sare bazică a unui metal alcalin, și un proces de pretanare, tanare și retanare
a pieilor, folosind agentul tanant singur sau în conjuncție cu alți agenți tananți.

RO 127529 B1

Pe plan național, se cunosc brevete, ca de exemplu: RO 103051 (B1)/1992,	1
RO 103050 (B1)/1992 și cererea RO 103050 (A2)/1991 , care prezintă compoziții tanante pe	
bază de săruri de crom și aluminiu, și procedee de tanare a pieilor bovine. Aceste procedee	3
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	5
de tanare a pieilor bovine și a unui procedeu de tanare a pieilor bovine, utilizând compoziția	
tanantă, în vederea obținerii unor semifabricate de piei tăbăcite fără crom.	7
Compoziția de tanare, conform invenției, înlătură dezavantajele prezentate la com-	
pozițiile cunoscute, prin aceea că este constituită din 45...55% apă, 13...20% sulfat de	9
aluminiu tehnic, 10...13% acid sulfuric tehnic de concentrație 95...96%, 4...7% deșeuri solide	
de titan, cu conținut de minimum 90% titan, 13...18% citrat de sodiu tehnic, 1,5...3,5% oxid	11
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	13
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%.	15
Procedeele de tanare a pieilor bovine, conform invenției, pentru obținerea semifabri-	
catelor de piei tăbăcite fără crom, constă în aceea că utilizează o cantitate din compoziția	17
tanantă, echivalentă cu 2...6% oxizi metalici, raportată la greutatea pielii gelatină, direct în	
flota de piclare, cu parametrii 30...80% raport de flotă, pH=2,6...2,9, temperatura de	19
25...26°C, o densitate de 1,060...1,055 g/cmc, 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	21
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,	23
rezultând semifabricate de piei tăbăcite fără crom, cu următoarele caracteristici: 3...5% con-	
ținut în oxizi metalici, 3...5% cenușă, minimum 70°C temperatura de contracție, 3...4 pH-ul	25
extractului apos.	
Avantajele aplicării cererii de invenție constau în faptul că:	27
- pentru obținerea compoziției tanante, se valorifică deșeuri provenite din sectorul	
prelucrării metalelor neferoase;	29
- compoziția de tanare se obține printr-un procedeu simplu și la un preț de cost	
semnificativ redus față de alte compoziții pe bază de sulfat de titanil;	31
- nu se modifică tehnologiile curente de prelucrare a pieilor;	
- se obțin semifabricatele de piei tăbăcite fără crom, cu caracteristici fizico-chimice	33
la nivelul de performanță impus acestor sortimente;	
- obținerea semifabricatelor de piei tăbăcite fără crom permite o mai largă	35
diversificare sortimentală și coloristică în tăbăcării;	
- permite eco-etichetarea semifabricatelor din piele și a produselor confecționate din	37
acestea;	
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării, pentru tratarea efluenților care nu	39
mai conțin crom;	
- permite o mai largă valorificare a deșeurilor de piei tăbăcite fără crom, în agricultură,	41
zootehnie, cosmetică și alte utilizări industriale;	
- compoziția tanantă are ecotoxicitate redusă și contribuie la menținerea sănătății	43
populației și la protecția mediului înconjurător.	
Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a invenției, specifice realizării compo-	45
ziției tanante și procedeuului de tanare utilizând compoziția tanantă.	

RO 127529 B1

1 **Exemplul 1.** Compoziție tanantă pentru tanarea pieilor bovine, care se obține într-un
2 vas de reacție antiacid, prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, agitator tip ancoră
3 și posibilitate de evacuare a gazelor rezultate în timpul sintezei, în care se introduc 24% apă
4 industrială, 15% sulfat de aluminiu de calitate tehnică, se agită timp de 30 min, la 30°C, apoi
5 se adaugă 11,3% acid sulfuric tehnic, de concentrație 95...96% și 4,5% deșeuri solide pro-
6 venite din industria de prelucrare a metalelor neferoase. cu un conținut în titan de minimum
7 90%, în porții mici, cu agitare intermitentă și încălzire la 90°C. timp de 180 min, până la com-
8 pleta dizolvare a deșeurilor metalice, după care se adăugă 17% citrat de sodiu. dizolvat în
9 prealabil în 26% apă și se continuă agitare la temperatura de 90°C. timp de 360 min, se
10 răcește amestecul la 30...35°C și se adaugă 2,3% oxid de magneziu, sub agitare 360 min,
11 până la un pH final al compoziției sub formă de soluție de 1,8...2,2, după care compoziția se
12 filtrează, se concentrează și se deshidratează prin liofilizare sau atomizare, rezultând o
13 pulbere de culoare gris deschis. având un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de
14 15% și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1...2,3.

15 **Exemplul 2.** Compoziția tanantă pentru tanarea pieilor bovine se obține într-un vas
16 de reacție antiacid. prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, agitator tip ancoră și
17 posibilitate de evacuare a gazelor rezultate în timpul sintezei, în care se introduc 28% apă
18 industrială, 19% sulfat de aluminiu de calitate tehnică; se agită timp de 30 min. la 30°C, apoi
19 se adăugă 12% acid sulfuric tehnic. de concentrație 95...96% și 5,66% deșeuri solide pro-
20 venite din industria de prelucrare a metalelor neferoase. cu un conținut în titan de minimum
21 90%, în porții mici, cu agitare intermitentă și încălzire la 80...90°C, timp de 230 min, până la
22 completa dizolvare a deșeurilor metalice; după care, se adăugă 14,17% citrat de sodiu,
23 dizolvat, în prealabil, în 19% apă, și se continuă agitare la temperatura de 90°C, timp de
24 180 min, se răcește amestecul la 30...35°C și se adaugă 2,8% oxid de magneziu, sub agitare
25 360 min, până la un pH final al compoziției sub formă de soluție de 1,8...1,9; compoziția se
26 filtrează. rezultând o soluție de culoare albastru-violet, având un conținut în oxizi metalici de
27 titan și aluminiu de 12% și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 1,8...1,9.

28 **Exemplul 3.** Piei bovine conservate prin sărare, prelucrate până la faza de piclare
29 inclusiv, după procedee cunoscute, se supun operației de tanare în butoi rotativ cu o turație
30 de 7...14 rot/min, în flota de piclare, având parametrii 50% raport de flotă, pH=2,8...2,9,
31 temperatura 25...26°C, o densitate de 1,060...1,055 g/cmc, prin dozarea unei cantități din
32 compoziția de tanare, obținută conform revendicării 1 sau 2, echivalentă cu 4% oxizi metalici
33 de titan și aluminiu, raportată la greutatea pieilor gelatină, direct în flotă, când atât flota, cât
34 și pieile, se colorează în violet-albăstrui și pH-ul flotei scade până la valoarea de 1,3...1,4,
35 se agită 30 min; se controlează pătrunderea compoziției tanante în piele, prin vizualizarea
36 culorii violet-albăstrui în secțiunea pielii, se ajustează valoarea pH-ului flotei de tanare, până
37 la valoarea de 1,8...2,0, cu 1% MgO tehnic; se continuă agitare timp de 120 min, timp în
38 care se constată o "decolorare" treptată atât a pieilor, cât și a flotei, astfel încât, după circa
39 120 min, pieile devin deschise la culoare, iar flota transparentă, după care se execută
40 operația de bazificare, prin adăugarea, în flotă, a 2% MgO tehnic, raportat la greutatea pielii
41 gelatină, și se crește temperatura flotei de la 25 la 35°C și se rotește butoiul, timp de încă
42 360 min.

43 Pieile rezultate au o față netedă, aspect plăcut, culoare aproape albă, plinătate foarte
44 bună și o rezistență hidrotermică, 70...72°C, suficient de bună pentru comportare corespun-
45 zătoare la operațiile mecanice ulterioare, de stoarcere, despicare și egalizare, 4% conținut
46 în oxizi metalici, 4,5% cenușă, 3,5 pH-ul extractului apos.

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

RO 127529 B1

Revendicări

1. Compoziție de tanare a pieilor bovine, **caracterizată 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 minimum 90% titan, și 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. 3 5 7
2. Compoziție de tanare a pieilor bovine, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este sub formă de soluție, având un conținut în oxizi metalici de titan și aluminiu de 10...14%. 9 11
3. Procedeu de tanare a pieilor bovine, utilizând o compoziție tanantă sub formă de pulbere, definită în revendicarea 1, sau sub formă de soluție, conform revendicării 2, pentru obținerea semifabricatelor de piei tăbăcite fără crom, **caracterizat prin aceea că** se dozează o cantitate echivalentă cu 2...6% oxizi metalici, raportată la greutatea pielii gelatină, direct în flota de piclare, cu parametrii 30...80% raport de flotă, $pH = 2,6...2,9$, temperatura 25...26°C, o densitate de 1,060...1,055 g/cmc, 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, din care rezultă semifabricate de piei tăbăcite fără crom, cu următoarele caracteristici: 3...5% conținut în oxizi metalici, 3...5% cenușă, minimum 75°C temperatura de contracție, 3...4 pH-ul extractului apos. 13 15 17 19 21 23



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 556/2013