



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 00959**

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

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. **7/2012**

(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:
• **ALBU MĂDĂLINA GEORGIANA,
BD. TINERETULUI NR. 21, BL. Z6, SC. 1,
ET. 7, AP. 48, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **DESELNICU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRUDU MARIAN, BD. IULIU MANIU
NR. 74-76, BL. 3, SC. C, AP. 83, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IOANNIDIS IOANNIS, STR. VASILE BURLA
NR. 5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CHELARU CIPRIAN, ȘOS. MIHAI BRAVU
NR.444, BL.V10, SC.1, AP.5, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DESELNICU DANA CORINA,
DOAMNA GHIAJNA NR. 25, AP. 2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE SIMULARE A SISTEMELOR DE TANARE**

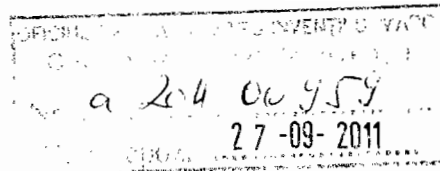
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de simulare a capacității de tanare a unor agenți tananți, cu aplicare în industria de pielărie. Metoda conform invenției constă din interacțiunea unui suport constituit din gel de colagen fibrilar, obținut din derma pielii de vițel, având un conținut de 0,8...2% substanță uscată, cu 0,1...10% agenți de tanare organici sau minerali, gelul obținut se

stabilizează prin liofilizare la o temperatură de -40...+30°C, timp de 48 h, din care rezultă discuri spongioase, care sunt supuse unor tehnici uzuale de evaluare a capacității de tanare.

Revendicări: 1





PROCEDEU DE SIMULARE A SISTEMELOR DE TANARE

Invenția se referă la un procedeu de simulare a sistemelor de tanare și are la baza interacțiunea colagenului sub forma de gel la pH-uri diferite cu agenți de tanare organici sau minerali. Acest procedeu poate fi utilizat la evaluarea capacității tanante a agenților tananți, în special pentru cei noi, cu posibile aplicații în industria de pielărie la tanarea pieilor.

Tanarea este procesul de transformare a pielii crude în piele tanată. Tanarea este în esență reacția dintre fibrele de colagen din piele cu taninuri de natură vegetală, săruri ale unor metale (crom, aluminiu, titan, fer) sau alți agenți chimici.

Știința pielii are un impact din ce în ce mai mare asupra înțelegerii procesului de tabăcire și a reacțiilor de tăbăcire ulterioare. Colagenul este proteina majoră a țesutului conjunctiv și componentul principal al substanței dermice a pieilor brute și tăbăcite. Agenții de tananți au o istorie îndelungată privind utilizarea lor pentru stabilizarea colagenului în industria de pielărie și se cunoaște faptul că aceștia interacționează extensiv și stabilizează proteinele. Rolul modificării colagenului în timpul procesului de tăbăcire a devenit tot mai important. Sistemele de tăbăcire eficiente au ca rezultat desfacerea helixului triplu sub tensiune hidrotermică, datorită combinării legăturilor dintre elementele supra-structurale la nivelul molecular (funcționalizarea) și formării matricii ulterioare în jurul triplului helix (stabilizarea).

Datorită grupărilor bazice și acide ale lanțului polipeptidic, colagenul este un polimer amfoter. O moleculă de colagen conține aproximativ 240 grupuri de ϵ -amino și guanidino ale lizinei, hidroxilizinei și argininei și 230 grupe carboxil ale resturilor de acid aspartic și glutamic. Într-o fibrilă nativă, cele mai multe dintre aceste grupări interacționează, fie intra-fie intermolecular formând legături stabile între fibrele de colagen. Orice reactiv bifuncțional, care reacționează cu grupările amino, carboxil și hidroxil poate servi ca un agent de reticulare.

Reticulările chimice, interacțiunile electrostatice, interacțiunile hidrofobe, legăturile de hidrogen și activitatea apei se numără printre factorii care contribuie la mecanismul de stabilizare.

Reactivitatea colagenului este reprezentată în mare parte de reacțiile chimice la nivelul grupelor cu sarcină din lanțurile laterale ale aminoacizilor. În transformarea colagenului din piele acesta reacționează prin grupele sale acide și bazice cu grupele cu sarcină corespunzătoare a tananților, a agenților de retanare, coloranților și substanțelor de ungere. Prima reacție este în general între una din grupele cu sarcină, prin atracția grupelor cu sarcină contrară, chiar și pentru distanțe mai mari; de ex. coloranții anionici sunt atrași de sarcinile cationice ale fibrelor de piele tăbăcite cu săruri de crom. Mai târziu apar forțele dipolare, legăturile (punți) de hidrogen și legăturile hidrofobe prin acțiuni de legare și fixare.

Sunt cunoscute metode de tanare a proteinei colagenice cu diferiți agenți de reticulare/tanare, după cum urmează:

Brevetul MX 2009007196 (A) se referă la o compoziție biodegradabilă pe baza de proteina colagenică cu agenți de retanare fenolici pentru utilizare în procesul de retanare ca agent de umplere pentru piele, care este obținută prin hidroliza proteinei animale rezultate din pielea "wet white" a cărei substanță activă este caracterizată prin faptul că nu are crom, este biodegradabilă și are în compoziția chimică polipeptide și sulfonati aromatici.

Brevetul WO 2009100360 (A1) descrie o metodă de modificare a moleculei polipeptidice de colagen, unde hidroxiprolina este modificată la un rest de amino acid o-metilat, ceea ce conferă o rezistență marită colagenului. Metoda se utilizează în domeniul medical și în industria de pielărie.

Brevetul CN1472343/2004 se referă la un proces de preparare a fibrelor colagenice dermice prin adăugarea fibrelor colagenice imersate în soluție acidă a acidului gras di-epoxi și

a unui catalizator într-un butoi, se reglează pH-ul la 2.0-6.2 și apoi are loc reacția la 20-45⁰C timp de 1 -2.5 ore. Această metodă de tanare se caracterizează prin faptul că pudra de crom și pielea sunt proporțional adăgate în același butoi pentru tanarea pielii. Avantajul este consumul mai mic de săruri de crom și efect mare de tanare.

Brevetul GB1578461/1980 se referă la un proces îmbunătățit pentru tanarea pielii artificiale cu caracteristici similare pielii naturale.

Brevetele descrise mai sus au avantajul de a dezvolta produse care nu conțin crom, metode de modificare a moleculei colagenice pentru a obține o rezistență mai bună a pielii, de simulare a reacției de tabacire prin utilizarea fibrelor de colagen și a pudrei de crom și de tanare a pielii artificiale. Aceste brevete au însă dezavantajul că nu pot simula operația de tanare cu orice agent tanant.

Se cunosc studii de modelare computerizata efectuate in cadrul Eastern Regional Research Center of the United States Department of Agriculture in vederea evaluarii posibilitatilor reactii care au loc intre colagen si diferiti agenti de tanare, pentru prezicerea sau explicarea unor observatii experimentale, si care pot sugera care dintre experimente poate confirma sau respinge o ipoteza. Acestea au dezavantajul ca necesita atat programe specializate, cat si cunostinte specifice de interpretare a rezultatelor, dar fara indoiala ca testele experimentale complementare studiilor de modelare computerizata sunt esentiale.

Se cunoaste de asemenea o metoda standardizata de testare a capacitatii tanante a agentilor tananti SR 1883-2008 care foloseste pudra de piele slab cromata ca substrat de tanare pentru stabilirea capacitatii tanante a agentilor tananti, substrat care insa este greu de obtinut si nu are caracteristici uniforme.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu pentru caracterizarea suportului care este supus tanarii – gelul de colagenul, a agentilor de tanare si a combinarii lor in proportii astfel determinate, incat sa se obtina un produs cu proprietati similare pielii tanate. Aceasta metoda confera o baza in stabilirea efectelor diferitilor agenti de tanare, in selectarea celor mai eficienti noi agenti de tanare, cat si compararea rezultatelor studiilor intre diferite laboratoare, in special in proiectarea si dezvoltarea unor agenti de tanare fara crom de inalta calitate.

Procedeu de simulare a tanarii conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se amesteca o compozitie formata din urmatoarele componente, exprimate in procente gravimetrice raportate la 100% colagen substanta uscata: a) gel de colagen fibrilar tip I, obtinut din derma pielii de vitel, cu structura nativa triplu helicoidală, cu un continut de 0,8 ... 2% colagen substanta uscata, care a fost adus la pH acid de 2,8, pH izoelectric de 4,5 și pH bazic de 9,0, și b) 0,1% ... 8% agent de tanare constand din agenti de tanare organici (formaldehida, glutaraldehida, acid tanic, un prepolimer organic, melamin-formaldehida si melamin-formaldehida modificata cu pre-polimer) si agenti de tanare minerali (pe baza de titan, aluminiu, crom (III), zirconiu și titan, aluminiu și titan și sulfat de titanil si amoniu), cu care se obtine un gel de colagen, care se toarna in petriuri de sticla, de diametru 5 cm și se stabilizeaza prin liofilizare de la temperatura de -40⁰C pana la +30⁰C timp de 48 de ore, obtinandu-se discuri spongioase care sunt evaluate prin spectroscopie FT-IR, prin determinarea temperaturii de contractie prin metoda Micro Hot Table si prin degradarea enzimatica cu colagenaza in vederea stabilirii efectului de tanare si selectarii celor mai buni agenti de tanare.

Avantajul aplicarii prezentei inventiei consta in posibilitatea de simulare a sistemelor de tanare a pieilor prin utilizarea unui gel de colagen fibrilar utilizat ca substrat de tanare și a diferitilor agenti tananti folosind conditii care aproximeaza procesele de tanare, in vederea dezvoltarii unei baze in proiectarea si selectarea efectiva a noilor agenti tananti ecologici.

Aplicarea inventiei conduce la urmatoarele avantaje:

- reducerea numărului de experimetari de laborator atunci când se testează un nou agent de tăbăcire;
- reducerea consumului de materii prime folosite la tanarea pieilor, cunoscându-se proporțiile de agenți de tanare datorită simulării reacției dintre colagen și agentul de tăbăcire;
- obținerea unor produse de calitate superioară având posibilitatea selectării celor mai bune variante de noi agenți de tanare;
- costuri și consum mai mic de energie, materii prime și manopera pentru stabilirea procedeeleor noi de tanare;
- posibilitatea comparării rezultatelor studiilor între diferite laboratoare.

În cadrul invenției s-a utilizat un gel de colagen fibrilar tip I cu o concentrație gravimetrică de 1,99% colagen și pH de 2,8, pH de 4,5 și pH de 9,0. Pentru simularea tanării s-au utilizat **agenți de tanare organici** (formaldehida, glutaraldehida, acid tanic, un prepolimer organic, melamin-formaldehida și melamin-formaldehida modificată cu prepolimer) și **agenți de tanare minerali** (pe bază de titan, aluminiu, crom (III), zirconiu și titan, aluminiu și titan și sulfat de titanil amoniu). Soluțiile de agent de tanare (reticulare) de concentrații diferite au fost preparate anterior. Gelul de colagen a fost amestecat cu soluție de agent de tăbăcire și adăgată apă până când concentrația gelului a ajuns la 1% colagen. După omogenizare, gelul obținut a fost liofilizat de la temperatura de -40°C până la $+30^{\circ}\text{C}$ timp de 48 de ore și s-au obținut discuri de colagen.

În continuare se dau următoarele exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Pentru simularea tanării pielii s-au utilizat ca suport geluri de colagen fibrilar tip I cu o concentrație de 1,99% colagen și pH de 2,8, pH de 4,5 și pH de 9,0 și agent de tanare 0,3...1,2% prepolimer pe bază de rezorcină, care s-au amestecat și s-a adăugat apă până când concentrația gelului a ajuns la 1% colagen, s-a omogenizat compoziția, s-a liofilizat și s-au obținut discuri de colagen care au fost caracterizate fizico-chimic și morfologic.

Exemplul 2

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se acid tanic în proporție de 1..5%.

Exemplul 3

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se formaldehida în proporție de 1..5%.

Exemplul 4

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se glutaraldehidă 0.5 – 2%.

Exemplul 5

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se melamin formaldehidă 0.5...2%.

Exemplul 6

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se melamin formaldehidă 0.25...1% și prepolimer pe bază de rezorcină 0.15...0.6%.

Exemplul 7

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de titan 0.6...2.4%

Exemplul 8

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de aluminiu 0.2...0.8%.

Exemplul 9

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de crom 0.125...0.5%.

Exemplul 10

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de zirconiu și titan 1.125...5%.

Exemplul 11

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de sulfat de titanil amoniu 2,5...10%.

Exemplul 12

Simularea tanării s-a efectuat prin procedeul descris în Exemplul 1, ca agent de tanare utilizându-se agent de tanare pe bază de de aluminiu și titan 2...8 %.

Evaluarea efectului de tanare a diferiților agenți de tanare se efectuează prin analiza discurilor colagenice prin spectroscopie FT-IR, prin determinarea temperaturii de contracție prin metoda Micro Hot Table și a stabilității la degradarea enzimatică cu colagenază. Procedeul se aplica în special la testarea noilor agenți de tanare în laborator în vederea selectării celor mai bune variante de agenți de tanare pentru a fi experimentați la o scară mai mare.

27-09-2011

REVENDICARI

1. Procedeu de simulare a sistemelor de tanare **caracterizat prin aceea ca** se amestecă o compoziție formată din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice raportate la 100% colagen substanță uscată: a) gel de colagen fibrilar tip I, obținut din derma pielii de vițel, cu structură nativă triplu helicoidală, cu un conținut de 0,8 ... 2% colagen substanță uscată, care a fost adus la pH acid de 2,8, pH izoelectric de 4,5 și pH bazic de 9,0, și b) 0,1% ... 10% agent de tanare constând din agenți de tanare organici (formaldehida, glutaraldehida, acid tanic, un prepolimer organic, melamin-formaldehida și melamin-formaldehida modificată cu pre-polimer) și agenți de tanare minerali (pe bază de titan, aluminiu, crom (III), zirconiu și titan, aluminiu și titan și sulfat de titanil și amoniu), cu care se obține un gel de colagen, care se toarna în petriuri de sticlă, de diametru 5 cm și se stabilizează prin liofilizare de la temperatura de -40°C până la $+30^{\circ}\text{C}$ timp de 48 de ore, obținându-se discuri spongioase care sunt evaluate prin spectroscopie FT-IR, prin determinarea temperaturii de contracție prin metoda Micro Hot Table și prin degradarea enzimatică cu colagenază în vederea stabilirii efectului de tanare și selectării celor mai buni agenți de tanare.