



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00191

(22) Data de depozit: 10.03.2014

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:
• 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;

• DESELCU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ALBU FLORICA LUMINIȚA,
CALEA FERENTARI NR.23, BL.129 B, SC.3,
ET.4, AP.82, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DESELCU 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

(54) PRODUS ȘI PROCEDU DE OBTINERE A PIEILOR
TĂBĂCITE FĂRĂ CROM

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs de tanare și la un procedeu de tanare a pieilor crude de bovine sau ovine. Produsul conform invenției conține 8...15% acid sulfuric tehnic, 3...10% deșeură metalurgică, 15...25% citrat de sodiu tehnic, 1...4% oxid de magneziu tehnic și, în rest, apă industrială. Procedeu conform invenției constă în tratarea pieilor cu o cantitate echivalentă cu 2...6% oxizi metalici, raportată la greutatea pieilor gelatină direct în flota depiclară la temperatura de 25...26°C, pH de

2,7...3,1, timp de pătrundere în țesutul dermic de 10...20 min, după care pH-ul flotei crește la 3,7...3,9 și are loc fixarea în piele cu 1,5...2,5% oxid de magneziu, la pH final de 3,7...3,9, pieile rezultate având un conținut de 3...5% oxizi metalici, 8...10% cenușă, temperatura de contracție 68...82°C.

Revendicări: 2
Figuri: 2



PRODUS SI PROCES DE OBTINERE A PIEILOR TABACITE FARA CROM

Inventia se refera la un produs si un procedeu de obtinere a pieilor tabacite fara crom cu aplicatii in domeniul prelucrării pieilor.

Inca de la inceputul secolului XX, tanarea cu crom a creat un produs tranzactionabil universal sub forma de piei wet-blue. Acest produs intermediar, piei wet – blue, este cumparat si vandut in intreaga lume si reprezinta baza pentru mai mult de 80 % din productia totală mondială de piele [1].

Pieile wet-blue se obtin din piei brute prin metoda clasica de tanare cu sulfat de crom, care este procedura de tanare standard. În general, agentii de tanare pe baza de crom (III) sunt absorbtii in conditii tehnologice tipice in proportie de 60-80% din cantitatea oferita (oferta tipica: 80-90 kg săruri de Cr/t de piele gelatina), cu 3-7 kg Cr³⁺/t de piei brute (2-7g Cr (III)/Lt de flota de tanare reziduala), evacuate cu efluentul final de proces.

În acest cadru industrial, nivelul ridicat de exces de produs de tanare pe baza de Cr (III) ramane o amenintare potentială si un risc pentru mediu sau contribuie in mod semnificativ la cantitatea de poluanti recalitranti. Prin urmare, există o presiune mare asupra specialistilor tabacari pentru reducerea nivelului agentilor tananti pe baza de Cr (III) utilizati la fabricarea pieilor si evacuării acestora in efluentul final care merge la statia de epurare a tabacariei.

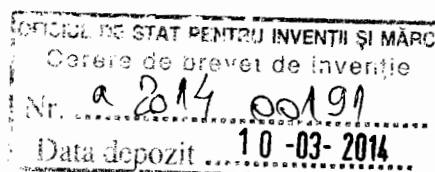
Chiar dacă nu există legislatie sau norme care sa prevada absentă cromului (III) in piele, s-au stabilit concentratii maxime admise pentru crom total sau continutul de crom (III) in extractele de piele, în timp ce o cerință legislativă mai stricta a fost impusă pentru crom (VI) - absent (nedetectabil) in pieile finite. Crom (VI) si sărurile sale sunt clasificate drept cancerigene si nu sunt utilizate pentru tanare si sunt absente în mod normal in sarurile de crom (III) utilizate la tăbăcire.

Sectorul industrial de pielarie produce, de asemenea, deseuri de piele. In tăbăcărie, numai 1/3 din pielea bruta este transformata in piele finita, în timp ce restul sunt deseuri care trebuie depozitate/incinerate. Deseurile de piele contin crom (III), ca urmare a procesului de tabacire. Deseurile de piele cu continut de crom sunt considerate toxice pentru mediu si om si acest lucru reprezinta o problemă importantă de mediu pentru industria de pielarie - încălțăminte în ultimele decenii. De asemenea, o mare problemă o reprezinta si costurile de gestionare a deseurilor de piele.

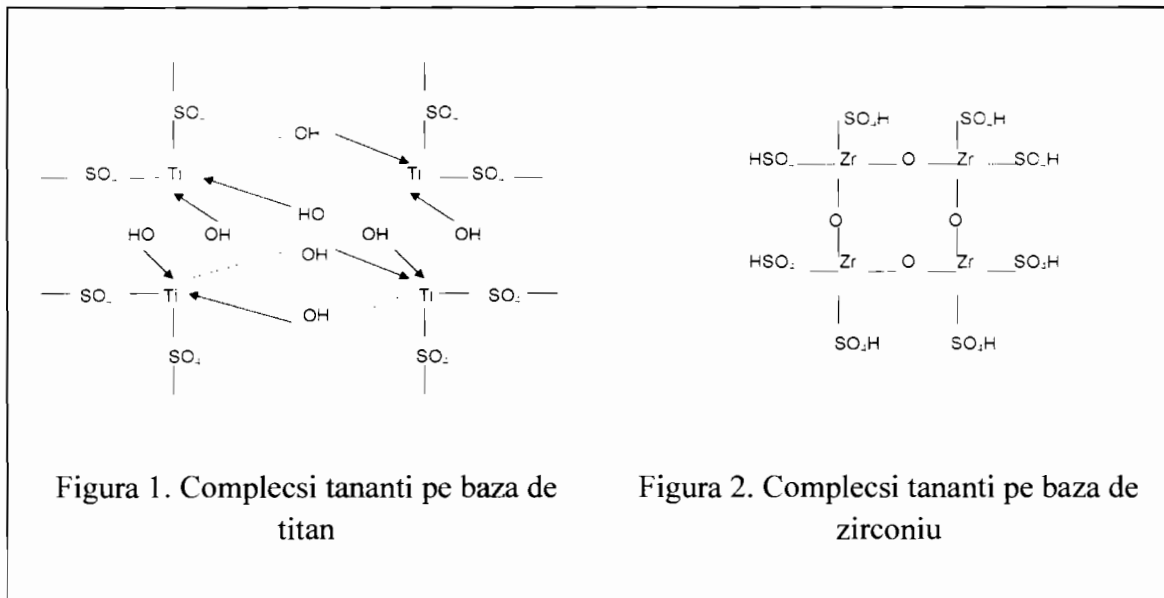
Pe de alta parte, interesul privind impactul produselor din piele asupra sanatatii si bunastarii consumatorului sunt progresiv in crestere. Sunt discutii cu privire la substantele chimice periculoase continute de bunurile de consum din piele. Cumpărătorul si publicul acorda o atentie tot mai mare acestui fenomen, care este determinat de introducerea de catre autoritati a unor reglementări relevante si a unor noi etichete de catre organizatii private.

Din aceste motive, in ultimii ani, specialistii din sectorul de pielarie au investigat noi produse tanante care sa confere pieilor proprietăti similare celor date de sarurile de crom (III).

Ca urmare, Al (III), Zr (IV) [2, 3], Ti (III si IV) , sarurile de Fe [8], sărurile lor mixte [9], si cel mai recent nano- silicati [10] si silicati de sodiu [11] au fost testati ca agenti minerali de tanare pentru inlocuirea partială sau totală a cromului pentru obtinerea unui produs intermediar semi - procesat reversibil sau ireversibil – piele tăbăcită "wet - white".



Se cunoaste faptul ca Ti(IV) formeaza compusi cu proprietati tanante, dar obtinerea acestora este dificila deoarece sarurile de titan pot hidroliza complet cu separarea acidului metatitanic insolubil in apa (TiO_3H_2). Pentru a putea fi utilizati la tanarea pieilor, compusii pe baza de sulfati de titan se mascheaza cu formiat, ftalat, glutamat, citrat, tartrat, acetat si se bazeaza cu agenti de tipul sulfat de sodiu/ oxid de magneziu/ amoniac, hexametilen tetramina; la pH scazut se fixeaza in piele datorita complexelor sub forma: $\text{H}^+ \text{O}_4\text{S}(\text{TiO})_n\text{SO}_4^- + \text{H}$ care reactioneaza cu grupele functionale ale colagenului, dar si prin interpunere fizica in spatiile interfibrilare ale colagenului (Figura 1).



Se cunoaste faptul ca Zr(IV) formeaza complexi cu structuri tetramere (Figura 2). Hidroliza usoara a complexelor de zirconiu si precipitarea lor sub forma de oxihidrati conduc la formarea de depozite albe de oxid in interiorul structurii fibroase ale colagenului, care stabilizeaza structura colagenului si confera culoare alba si plinatate foarte buna pieilor. Totusi, dupa unii autori [12], compusii tananti de Zr se leaga la grupele polare aminice ale catenelor laterale ale colagenului, grupele carboxilice ramainand neblockate, astfel incat o piele pretanara cu saruri de zirconiu nu impiedica legarea ulterioara a cromului de retabacire la grupele carboxil.

Se cunosc brevete care descriu compozitiile de tanare, dupa cum urmeaza:

Conform patent CN101033494 (A)/2007 [13] se cunoaste o compozitie tananta care contine silicat de sodiu, sulfat de aluminiu si sulfat de zirconiu si sodiu de sinteza care poate fi utilizata la tanarea pieilor conducand la piei cu o temperatura de contractie de 105°C .

Conform brevetelor RU2103372/1998 [14] si RU2112809 (C1)/1998 [15] se cunosc compozitiile tanante pe baza de sulfat de titanil obtinute prin procedee care implica cristalizari, filtrari si tratamente de precipitare complicate si cu pret de cost ridicat.

Conform brevet JP2006213915 (A)/2006 [16] se cunoaște o compoziție tananta pe baza de dioxid de titan prin modificarea suprafeței și acoperire prin stropire cu dioxid de siliciu la temperatura.

Conform brevet IT1262542 (B)/1996 [17] se cunoaște un procedeu de pre-tabacire a pieilor pentru obținerea de piei tabacite fără crom utilizând produse pe baza de săruri de titan, care se desfasoara 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 [18] 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 [19], RO103050 (A2)/1991 [20] și RO103050 (B1)/1992 [21] 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 pentru tanare suplimentară sau retanare, chiar dacă sunt într-o proporție mai mică.

Factorul cheie în producția de piele tanată fără crom este pre-tanarea pieilor sub formă de piei wet-white.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui produs de tanare mixt, pe baza de titan și zirconiu, care elimină dezavantajele produselor tanante pe baza de Ti sau Zr, prin aceea că, prin complexii celor două metale, produsul acționează sinergic în piele și asigură o stabilitate marită a legăturilor de fixare de colagen, și a unui procedeu de tanare a pieilor bovine utilizând produsul de tanare complex în vederea obținerii unor semifabricate de **piei wet white tabacite fără crom**.

Produsul de tanare conform invenției înlătură dezavantajele agenților tananți cunoscuți prin aceea că are în compoziție 8-15% acid sulfuric tehnic de concentrație min. 95%, 3 - 10% deșeurii metalurgice nereciclabile (selecțate astfel încât să aibă o compoziție de min. 95% Ti, min. 95% Zr, max. 5% Al, max. 1% Fe și max. 0,5% V), 15-25% citrat de sodiu tehnic, 1,0-4% oxid de magneziu tehnic, care are aspectul unei pulberi de culoare alb-gris cu un conținut de 8 - 18% oxizi metalici de Ti și Zr, astfel încât să existe un raport între $TiO_2:ZrO_2$ care variază între 1:1 și 3:1 și are o valoare a pH-ului soluției de 10% de 1,8-2,2.

Procedeul de tanare a pieilor crude de bovine și ovine conform invenției pentru obținerea semifabricatelor de **piei wet- white tabacite fără crom**, care constă în aceea că utilizează produsul tanant obținut într-o cantitate echivalentă cu 2 - 6% oxizi metalici raportată la greutatea pielii gelatina, direct în flota de piclare cu parametrii 30-80% raport de flota, pH=2,7-3,1, temperatura 25-26°C, o densitate de 1,055-1,060g/cm³, care scade pH-ul flotei până la valori de 1,1-1,3, cu timp de pătrundere în țesutul dermic de 10-20 min., după care se crește valoarea pH-ului flotei până la 3,7-3,9 când are loc fixarea în piele utilizând 1,5-2,5% agent de bazificare pe baza de oxid de magneziu, rezultând semifabricate de **piei tabacite wet- white** cu următoarele caracteristici: 7,5-10% conținut în oxizi metalici, 10-18% cenușă, 68-82°C temperatura de contracție, 3,6 - 4,1 pH-ul extractului apos.

Pielele wet- white obtinute pot fi prelucrate in continuare intr-o maniera cunoscuta, pe echipamentele existente in tabacarii, obtinandu-se piei fara crom.

Avantaje economice si ecologice:

- Obtinerea de "piei fara crom" in conformitate cu cerintele speciale pentru piei pentru tapiterie auto, piei pentru imbracaminte);
- Pielele wet - white reprezinta o noua forma de stoc care poate fi comercializat ca si pieile wet-blue tabacite cu crom;
- Punerea in aplicare a noului proces de tanare la scară industrială nu necesita echipamente sau investitii noi;
- Nu există riscul de formare a Cr (VI);
- Se obtin vopsiri stralucitoare, necesare mai ales pentru realizarea articolelor de moda;
- Calitatea pieilor crust (retanate) este direct comparabila cu cea rezultata din procesul conventional de tabacire cu crom;
- Pielele nu contin metale grele putand fi folosite si de catre persoanele alergice;
- Se poate realiza o sortare mai buna a pieilor in faza de pretabacire ;
- Efluentii fără crom sunt mai usor si mai ieftin de tratat;
- Deseurile solide fara crom pot fi valorificate mai usor si mai ieftin in agricultura ca ingrasamant, pentru fabricarea gelatinei, cleiului sau altor produse industriale;
- Minimizarea costurilor prin reducerea poluarii in procesul de fabricare a pieilor;
- Eliminarea deșeurilor de piele cu continut de crom care reprezintă aprox . 5-10 % din greutatea pielii.
- Pielele wet-white sunt mai biodegradabile decat cele wet- blue, contribuind la o productie mai durabila in sectorul industrial de pielarie - incaltaminte.

Se dau in continuare doua exemple de realizare a invenției specifice realizării produsului de tanare si procedului de tanare utilizând produsul tanant.

Exemplul 1:

Produs de tanare mixt pentru piei crude de bovine sau ovine 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 48% apa industrială, 12% acid sulfuric teh.de concentratie 95% si 7% deșeuri metalurgice nereciclabile selectate astfel incat sa aiba o compozitie de min. 95% Ti, min. 95% Zr, max.5% Al, max. 1% Fe si max. 0,5% V, cu agitare intermitenta si încălzire la 90⁰C pana la completa lor dizolvare, după care se adăuga 20% citrat de sodiu dizolvat in prealabil in 25% apa si se continua agitarea la temperatura de 90⁰C timp de 180 minute, se raceste amestecul la 30-35⁰C si se adăuga 2,6% oxid de magneziu sub agitare 300 minute pana la un pH final al compoziției sub forma de soluție de 1,6, după care compoziția se filtrează, se concentrează si se deshidratează prin liofilizare sau atomizare, rezultând o pulbere de culoare alb-gris cu un conținut in oxizi metalici de titan si zirconiu de 15%, astfel incat sa existe un raport intre TiO₂:ZrO₂ care este de 1:1 si o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1. Produsul tanant obtinut are in compozitie: 4,45% Ti, 4,40% Zr, 9,85 Mg, 0,28%Al, 0,18% Fe, 0,09% V.

Exemplul nr. 2:

Piei bovine piclate 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/cm³ cu o cantitate echivalentă a 5% oxizi metalici de titan și zirconiu din produsul de tanare mixt obținut conform revendicării 1, raportată la greutatea pieilor gelatina, direct în flota caldă, pH-ul flotei scade până la valoarea de 1,2, se agită 15 minute, după care se controlează pătrunderea produsului tanant în piele prin vizualizarea culorii violet-albăstrui în secțiunea pielii, se continuă agitarea timp de 120 minute, timp în care pieile devin deschise la culoare iar flota transparentă și valoarea pH-ului flotei crește la valoarea de 1,8, după care se execută operația de bazificare prin adăugarea în flota a 1,5% MgO tehnic raportat la greutatea pielii gelatina și se ridică temperatura flotei de la 25°C la 30°C și se rotește butoiul timp de încă 300 minute, pH-ul final al flotei de tabacire fiind 3,9.

Pielele wet-white rezultate au o față netedă, aspect plăcut, culoare albă, plinătate foarte bună și o temperatură de contractie de 72°C, fapt ce permite efectuarea operațiilor mecanice ulterioare de stoarcere, despicare și egalizare. Caracteristicile chimice ale pieilor wet-white sunt: 2,2% substanțe extractibile, 3,83% oxizi metalici, 10% cenușă, 4,43 pH-ul extractului apos. Analiza elementală arată că pieile wet white conțin: 1,38 mg/Kg Ti, 1,34 mg/Kg Zr.

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

BIBLIOGRAFIE

- [1] Doeppert, F., Leather International, 2002, pg. 14
- [2] Hancock R.A., S.T. Orszulik, R L Sykes, 1980, Tannage with Aluminum salts. Part 2. Chemical basis of the reactions with polyphenols, J. Soc. Leather Technol. Chem, 64(2), 32.
- [3] Waldo W., Kallenberger, E., J.H. Hernandez, 1983, JALCA, 78(8), 217
- [4] Bi Yu Peng et al. 2007, Novel Titanium (IV) tanning for leathers with superior hydrothermal stability II. The influence of organic ligands on stability and tanning power of Titanium sulfate solutions, JALCA, 102(9), 261.
- [5] A. C. Adiguzel Zengin, M. Crudu, S. S. Maier, V. Deselnicu, L. Albu, G. Gulumser, B. O. Bitlisli, B. Basaran, M. M. Mutlu, Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers, Ekoloji: International Journal of Environment, 82, 2012, doi: 10.5053/ekoloji.2011.823
- [6] M. M. Mutlu, M. Crudu, S. S. Maier, D. Deselnicu, L. Albu, G. Gulumser, B. O. Bitlisli, B. Başaran, C. C. Tosun, A. C. Adiguzel Zengin, Eco-Leather: Properties of Chromium-Free Leathers Produced with Titanium Tanning Materials Obtained from the Wastes of Metal Industry, Ekoloji: International Journal of Environment, 2013, in press <http://www.ekoloji.com.tr/?s=akademik>
- [7] Ferrer J., Riquelme M.E., Segarra M., Galiana M.V., Navarro S., Titanium-Tanned Leather. Proceedings of the 4th International Conference "Advanced Materials and System", ICAMS 2012, Bucharest (Romania), 27th-29th September, pg. 543 -548.
- [8] Kleban, M.. Chrome-free Waterproof Leather, US Patent Appl. 200601151738.

REVENDICARI

1. Produs de tanare mixt pentru piei crude de bovine sau ovine caracterizat prin aceea ca este constituit din 8-15% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96%, 3-10% deșeuri metalurgice nereciclabile (selectate astfel incat sa aiba o compozitie de min. 95% Ti, min. 95% Zr, max. 5%Al, max. 1% Fe si max. 0,5% V), 15-25% citrat de sodiu tehnic, 1,0-4,0% oxid de magneziu tehnic, obtinut sub forma de pulbere de culoare alb-gris, care contine 8-18% oxizi metalici de titan si zirconiu, astfel incat sa existe un raport intre $TiO_2:ZrO_2$ care variaza intre 1:1 si 3:1, si are o valoare a pH-ului soluției de 10% de 1,8-2,2.
2. Procedeu de tanare a pieilor crude de bovine si ovine utilizând un produs tanant sub forma de pulbere, definit in revendicarea 1, pentru obținerea semifabricatelor de **piei wet white tabacite fara crom**, caracterizat prin aceea ca se dozează o cantitate de produs tanant echivalenta cu 2-6% oxizi metalici raportata la greutatea pielii gelatina, direct in flota de piclare cu parametrii 30-80% raport de flota, pH=2,7-3,1, temperatura 25-26°C, o densitate de 1,055-1,060g/cmc, care scade pH-ul flotei pana la valori de 1,1-1,3, cu timp de pătrundere in tesutul dermic de 10-20 min., după care valoarea pH-ului flotei creste pana la 1,8-2,2 si are loc fixarea in piele a produsului tanant cu 1,5-2,5% agent de bazificare pe baza de oxid de magneziu, pH-ul final al flotei de tabacire fiind 3,7-3,9, rezultand **piei wet-white tabacite fara crom** cu următoarele caracteristici: 7,5-10% conținut in oxizi metalici, 10-18% cenusa, 68-82°C temperatura de contracție, 3,6 – 4,1 pH-ul extractului apos, 1,38 mg/Kg Ti, 1,34mg/Kg Zr, 0,009mg/Kg Fe, 0,015mg/KgAl, 0,005mg/Kg V.