



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00212**

(22) Data de depozit: **18/03/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. **7/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

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

(72) Inventatori:
• **DESELCU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, ET.1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;**

• **DESELCU DANA CORINA,
STR. DOAMNA CHIAJNA NR. 25,
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;**
• **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 120272 B1; CN 102329899 (A);
GB 2287953 A**

(54) **PROCEDEU DE TĂBĂCIRE ORGANICĂ
PENTRU OBTINEREA PIEILOR WET-WHITE**



RO 130249 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine pentru
obținerea pieilor wet-white.

3 În paralel cu dezvoltarea culturală, în ultimul secol, în societate a crescut îngrijorarea
și conștiința populației față de protecția mediului și a sănătății, față de compoziția fiecărui articol,
5 în special îmbrăcămintea cu care se vine în contact în activitățile zilnice (compatibilitatea
biologică atrage tot mai mult atenția), astfel încât consumatorii au început să ia în considerare
7 criteriile ecologice și toxicologice, alături de aspectul, durabilitatea, culoarea sau alte caracte-
ristici ale produsului cumpărat. Acest fapt s-a răsfrânt și asupra industriei de pielărie, având
9 ca rezultat acceptarea principiilor „tehnologiilor curate”, a „produselor ecologice”, cât și a
11 inovațiilor în procesele de producție. Interesul crescut pentru „tehnologii curate” i-a determinat
pe tăbăcari să își crească eforturile pentru dezvoltarea unor tehnologii și a unor agenți de
tăbăcire fără crom.

13 Este cunoscut faptul că pielea poate fi tăbăcită cu glutardialdehidă, conform brevetelor
CN 103451026 (A), **CN 102690902 (A)**, **CN 101993959 (A)**, chiar fără utilizarea sărurilor de
15 crom sau altor produse de tăbăcire, vezi **Doepfert F.**, **“Wet-white for shoe uppers”**, *Leather
International*, **2002**, p. 14, însă aplicarea acestei metode prezintă dezavantajul unui preț
17 considerabil mai mare. Mai mult decât atât, îngălbenirea pieilor tăbăcite cu glutardialdehidă este
un dezavantaj în unele cazuri, de exemplu când pielea nu va fi vopsită ulterior sau va fi vopsită
19 în nuanțe deschise.

21 De asemenea, este deja cunoscută tăbăcirea pieilor fără metale (cu agenți de tăbăcire
sintetici), conform brevetelor **US 2013312200 A1** și **CN 103409567 (A)**, cu toate că, în acest
23 caz, temperatura de contracție a pieilor nu îndeplinește toate cerințele pentru piei wet-white și
necesită completarea tăbăcirii cu săruri bazice de crom.

25 Se cunoaște, de asemenea, metoda de pretăbăcire a pieilor cu rășini melamin -
formaldehidice, conform brevetelor **DE 3711458 A1**, **JPS 6389600 (A)**, **RO 123001 B1**, care
27 însă au dezavantajul că sunt dificil de sintetizat și nu asigură singure o stabilizare suficientă a
structurii pielii.

29 Se cunosc, de asemenea, metode de pretăbăcire folosind rășini melamin-formaldehidice
în combinație cu resorcina, conform brevetelor **RO 120272 B1**, **RO 120273 B1** și **RO 123001
B1**, care au însă dezavantajul unor procese tehnologice complexe și dificil de controlat. Se
31 cunosc, de asemenea, metode de obținere a unor agenți de pretăbăcire pe bază de derivați de
oxazolidină singuri, ca în **CN102329899 (A)**, sau în combinație cu alți reactanți, de exemplu cu
33 un prepolimer al ureei sau melaminei, conform brevetului **GB 2287953 A**, sau cu un compus
aminic sau compus aldehydic alifatic conform brevetului **CN 1465718 (A)** sau cu un polialchil
35 acrilat și sulfat de amoniu și titanil, conform brevetului **IT 1243347 B**.

37 Se consideră că la tăbăcirile combinate se întâlnesc efecte aditive și/sau sinergetice,
vezi **Hui Chen, Jie Yi, Ka Li, Zhihua Shan**, **“The formation of tanning matrix and combination
tanning synergistic effect”**, **2009**, <http://www.aaqtc.org.ar/congresos/china2009/download/2-1/2-6.pdf>,
39 **Covington, A. D. (2007) “Quo vadit chromium? The future direction of tanning
technologies”**, *Leather International*, **2007(07) 1473-6314**.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor de
tăbăcire și a rapoartelor de asociere dintre acestea pentru obținerea unor piei wet-white cu
43 proprietăți și performanțe îmbunătățite printr-un procedeu de tăbăcire organică cu impact redus
asupra mediului.

45 Procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine pentru obținerea pieilor wet-white
conservate prin sărare și prelucrate până în etapa de tăbăcire, într-un mod în sine cunoscut,
47 conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, într-o ordine impusă de tipul
tratamentului anterior tăbăcirii, pieile sămăluite sau piclate sunt tratate prin adăugare în flota de

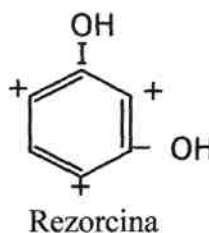
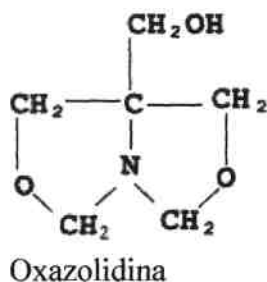
RO 130249 B1

tratare sub agitare, timp de 240...350 min, la temperatura camerei și pH acid, de 2...5% oxazolidină și, respectiv, 2...5% rezorcină, după care mediul de reacție se acidulează sau se bazifică, se adaugă agentul de ungere rezistent la electroliți, un produs antimicotic, și se continuă agitarea timp de 180...360 min până la obținerea unui pH al flotei de 4,3...4,9 și o temperatură de contracție a pieilor wet-white de 71...73°C.

Într-o variantă de realizare a invenției, pieile de bovină conservate prin sărare și sămăluite într-o manieră cunoscută sunt tratate cu 2...5% oxazolidină în 100% flota de tratare calculată la greutatea pielii gelatină, la temperatură de 20...25°C și pH de 6,8, flota se menține sub agitare timp de 250...350 min, după care pieile rămân în flotă peste noapte, apoi se adaugă 2...5% rezorcină, 1...2,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,2...0,5% produs antimicotic, se continuă agitarea timp de 200...250 min, și se acidulează flota cu acid formic, până la un pH final de 4,3...4,5.

Într-o altă variantă de realizare a invenției, pieile de bovină conservate prin sărare și piclate într-o manieră cunoscută sunt tratate, în flota de piclare de 30...80% raportată la greutatea pielii gelatină și la temperatura de 20...25°C, cu pH 2,6...2,9 și densitate 1,050...1,055 g/cm³, cu 2...5% rezorcină, și menținute sub agitare timp de 240...300 min, apoi pieile rămân în flotă peste noapte, după care se adaugă 2...5% oxazolidină cu agitare 180...250 min, având loc o creștere a pH-ului flotei la 3,68, după care se bazifică cu 0,4...0,6% agent de autobazificare, se adaugă 1...2,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,2...0,5% produs antimicotic, și se continuă agitarea timp de 180...360 min, până când se ajunge la un pH final al flotei de 4,8...4,9.

Oxazolidina, care are 2 grupări funcționale, este un derivat heterociclic care poate reacționa cu grupele amidice ale colagenului în condiții diferite de pH și temperatură.



Mecanismul de tăbăcire în prezența oxazolidinei este similar celui în prezența formaldehidei. Pieile tăbăcite cu oxazolidină au rezistență bună la transpirație și la apă, însă punctele de legare în piele sunt puține, și de aceea plinătatea și proprietățile de vopsire ale pieilor sunt reduse.

Procedeu conform invenției se referă la un proces sinergic de pretăbăcire a pieilor și obținere a pieilor wet-white, ca un procedeu alternativ tăbăcirii cu săruri de crom, care constă fie în tratarea pieilor sămăluite în prima fază cu 2...5% oxazolidină și apoi cu 2...5% rezorcină, fie în tratarea pieilor piclate într-o primă fază cu 2...5% rezorcină și apoi cu 2...5% oxazolidină, când are loc reticularea compusului tanant constituit *in situ* cu colagenul din pielea animală.

Indiferent de tipul de prelucrare al pieilor conservate prin sărare, etapele de prelucrare constau în:

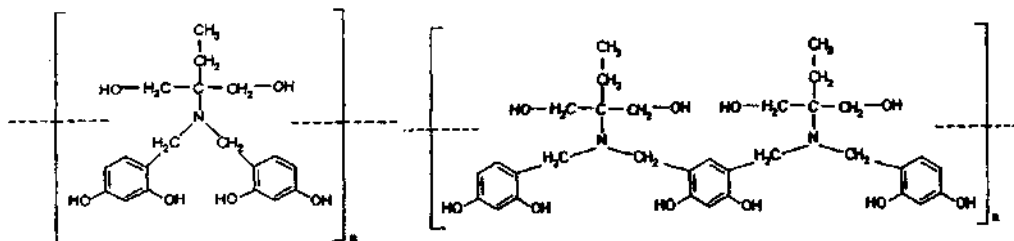
- pregătirea pielii gelatină în vederea pretăbăcirii;
- parcurgerea unei prime etape, de favorizare a difuziei prepolimerului în microstructura dermei;
- asistarea difuziei speciilor potențial tanante recurgând la auxiliari chimici uzuali la prelucrarea pieilor;

RO 130249 B1

1 - asigurarea depunerii speciilor potențial tanante în microstructura dermei, prin precipitare;

3 - asigurarea reținerii compușilor potențial tananți în dermă, prin favorizarea interacțiunilor cu funcțiunile proteinelor dermei.

5 S-a demonstrat că procedeul de tăbăcire rezorcină - oxazolidină - collagen este mult mai stabil decât cel al tăbăcirilor unitare cu aceleași materiale, modelul de reticulare al rezorcinei
7 cu oxazolidina și cu collagenul pielii fiind reprezentat astfel:



15 Avantaje tehnice, economice și ecologice ale procedeului conform invenției sunt:

17 - pieile wet-white prezintă culoare deschisă și sunt ușor de vopsit în culori pastel;

17 - pieile wet-white ating o temperatură de contracție de cel puțin 70°C;

19 - pieile wet-white permit o continuare a tăbăcirii și retăbăcirii cu cantități reduse de substanțe chimice;

21 - pieile wet-white fac posibilă o grosime finală mai uniformă și o mai mare precizie de egalizare prin îmbunătățirea a extracției apei în timpul operației de stoarcere, deoarece fibrele sunt fixate mai bine;

23 - asigură o siguranță mai mare la sortare; îmbunătățește plinătatea pielii și desenul feței.

Diferențele dintre pieile wet-white și pieile wet-blue sunt:

25 - temperatura de contracție a pieilor wet-white este între 68 și 73°C, mai mică decât cea a pieilor wet-blue, dar suficientă pentru a se putea efectua operațiile mecanice ulterioare pretăbăcirii;

27 - pieile wet-white prezintă o stabilitate dimensională mai bună decât pieile wet-blue;

29 - pieile wet-white sunt mult mai dificil de a fi reumezite decât pieile wet-blue;

- pieile wet-white necesită o protecție adecvată față de atac fungic.

31 Pielea wet-white este un produs care poate fi transformat într-o mare varietate de piei finite pentru încălțăminte, îmbrăcăminte sau marochinărie. Având în vedere creșterea cererii pentru piele fără crom din partea consumatorilor, cât și din partea fabricanților de încălțăminte, pielea wet-white ar putea avea un rol important în fabricarea încălțăminteii.

35 În continuare, se prezintă două exemple nelimitative de realizare a invenției:

Exemplul 1

37 Pieile de bovină conservate prin sărare sunt tratate de la înmuiere până la sămăluire în maniera cunoscută, se adaugă 2,5% oxazolidină în 100% flota de tratare calculată la greutatea pielii gelatină, cu temperatura de 20...25°C și pH de 6,8, se agită timp de 300 min, după care
39 pieile rămân în flotă peste noapte, apoi se adaugă 2,5% rezorcină, 1,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,3% produs antimicotic, se continuă agitarea pentru 240 min, și se acidifică flota cu acid formic, până la un pH final de 4,4. Pieile wet-white obținute se prelucrează
43 în continuare într-o manieră cunoscută. Pieile wet-white au culoare albă cu ușoară tentă roz, au fața netedă, o bună plinătate și prezintă următoarele caracteristici fizico-chimice: temperatura de contracție 72°C, pH extract apos 4,41, materii volatile 50,85%, cenușă 0,68%.

Exemplul 2

47 Pieile de bovină conservate prin sărare sunt tratate de la înmuiere până la piclare în maniera cunoscută, apoi în flota de piclare de 50% raportată la greutatea pielii gelatină, și la
49 temperatura de 20°C, cu pH 2,8 și densitate 1,050 g/cm³, se adaugă 2% rezorcină și se agită

RO 130249 B1

250 min, după care pieile rămân în flotă peste noapte, apoi se adaugă 3% oxazolidină cu 1
agitare 200 min, având loc o creștere a pH-ului flotei la 3,8, după care se bazifică cu 0,4...0,5%
agent de autobazificare, se adaugă 2,0% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,25% produs 3
antimicotic, și se continuă agitarea timp de 200 min, când se ajunge la un pH final al flotei de
4,86. Se obțin piei wet-white cu o temperatură de contracție de 73°C, pH extract apos 4,36, 5
materii volatile 49,32%, cenușă 0,85%.

Pielele wet-white astfel obținute pot fi tăbăcite/retăbăcite prin diverse metode. 7
Retăbăcirea poate fi efectuată cu extracte tanante vegetale (mimoză, castan, quebracho etc.).
Când sunt tăbăcite cu cantități mai mari de extracte tanante vegetale, pieile wet-white capătă 9
proprietăți foarte asemănătoare cu cele complet tăbăcite vegetal.

Procedeul de pretăbăcire/tăbăcire conform invenției conferă toate proprietățile obținute 11
în prezent prin procedeul de tăbăcire cu crom (III), dar oferă și posibilitatea de îmbunătățire a
performanțelor, atât a procedeului în sine, cât și a pieilor obținute. Un astfel de procedeu elimină 13
o mare parte a impactului asupra mediului pe care îl are în prezent fabricarea pieilor și
facilitează tratamentele biologice de tratare a efluenților. 15

Revendicări

1

3

1. Procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine pentru obținerea pieilor wet-white, conservate prin sărare și prelucrate până în etapa de tăbăcire într-un mod în sine cunoscut, **caracterizat prin aceea că**, într-o ordine impusă de tipul tratamentului anterior tăbăcirii, pieile sămăluite sau piclate sunt tratate prin adăugare în flota de tratare sub agitare, timp de 240...350 min, la temperatura camerei și pH acid, de 2...5% oxazolidină și, respectiv, 2...5% rezorcină, după care mediul de reacție se acidulează sau se bazifică, se adaugă agentul de ungere rezistent la electroliți, un produs antimicotic și se continuă agitarea timp de 180...360 min până la obținerea unui pH al flotei de 4,3...4,9 și o temperatură de contracție a pieilor wet-white de 71...73°C.

11

13

2. Procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** pieile de bovină conservate prin sărare și sămăluite sunt tratate cu 2...5% oxazolidină în 100% flota de tratare calculată la greutatea pielii gelatină, la temperatura de 20...25°C și pH de 6,8, flota se menține sub agitare timp de 250...350 min, după care pieile rămân în flotă peste noapte, apoi se adaugă 2...5% rezorcină, 1...2,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,2...0,5% produs antimicotic, se continuă agitarea timp de 200...250 min, și se acidulează flota cu acid formic, până la un pH final de 4,3...4,5.

15

17

19

3. Procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** pieile de bovină conservate prin sărare și piclate sunt tratate, în flota de piclare de 30...80% raportată la greutatea pielii gelatină și temperatura de 20...25°C, cu pH 2,6...2,9 și densitate 1,050...1,055 g/cm³, cu 2...5% rezorcină, și menținute sub agitare timp de 240...300 min, după care pieile rămân în flotă peste noapte, apoi se adaugă 2...5% oxazolidină cu agitare 180...250 min, având loc o creștere a pH-ului flotei la 3,68, după care se bazifică cu 0,4...0,6% agent de autobazificare, se adaugă 1...2,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,2...0,5% produs antimicotic și se continuă agitarea timp de 180...360 min, până când se ajunge la un pH final al flotei de 4,8...4,9.

21

23

25

27

