



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00212

(22) Data de depozit: 18.03.2014

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

(71) Solicitant:
• 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:
• DESELNICU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DESELNICU DANA CORINA,
STR. DOAMNA GHIAJNA 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

(54) PROCEDU DE TĂBĂCIRE ORGANICĂ PENTRU
OBȚINEREA PIEILOR WET-WHITE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tăbăcire organică a pieilor de bovine. Procedeu conform invenției constă în aceea că pieile conservate prin sărare sunt tratate de la înmuiere până la sămăluire în mod în sine cunoscut, se adaugă 2...5% oxazolidină în 100% flotă de tratare calculată la greutatea pielii gelatină, la temperatura 20...25°C, pH 6,8, se agită timp de 250...350 min, după care pieile se mențin în flotă peste noapte, se adaugă

2...5% rezorcină, 1...2% agent de ungere și 0,2...0,5% produs antimicrobic, după agitare timp de 200...250 min, se adaugă acid formic până la pH 4,3...4,5, pieile rezultate având o temperatură de contracție de 71...73°C.

Revendicări: 2



Procedeu de tabacire organica pentru obtinerea pieilor wet-white

Inventia se refera la un procedeu de tabacire organica pentru obtinerea pieilor wet white. In paralel cu dezvoltarea culturala, in ultimul secol, in societate a crescut ingrijorarea si constiinta populatiei fata de protectia mediului si sanatatii, fata de compozitia fiecarui articol, in special imbracamintea cu care se vine in contact in activitatile zilnice, (compatibilitatea biologica atrage tot mai mult atentie), astfel incat consumatorii au inceput sa ia in considerare criteriile ecologice si toxicologice, alaturi de aspectul, durabilitatea, culoarea sau alte caracteristici ale produsului cumparat. Acest fapt s-a rasfrant si asupra industriei de pielarie avand ca rezultat acceptarea principiilor „tehnologiilor curate”, a „produselor ecologice”, cat si a inovatiilor in procesele de productie. Interesul crescut pentru „tehnologii curate” a determinat pe tabacari sa creasca eforturile lor pentru dezvoltarea unor tehnologii si agenti de tabacire fara crom.

Este cunoscut faptul că pielea poate fi tăbăcită cu glutardialdehidă conform brevetelor CN103451026 (A) [1], CN102690902 (A) [2], CN101993959 (A) [3], chiar fără utilizarea sărurilor de crom sau altor produse de tabacire [4], inasa aplicarea acestei metode prezinta dezavantajul unui preț considerabil mai mare. Mai mult decât atât, îngălbenirea pieilor tăbăcite cu glutardialdehidă este un dezavantaj, în unele cazuri, de exemplu cand pielea nu va fi vopsita ulterior sau va fi vopsita in nuanțe deschise.

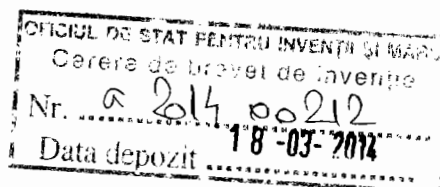
De asemenea, este deja cunoscuta tabacirea pieilor fara metale (cu agenti de tabacire sintetici), conform brevetelor US2013312200 (A1) [5] si CN103409567 (A) [6]) cu toate că în acest caz, temperatura de contracție a pieilor nu îndeplinește toate cerințele pentru piei wet-white si necesita completarea tabacirii cu saruri bazice de crom.

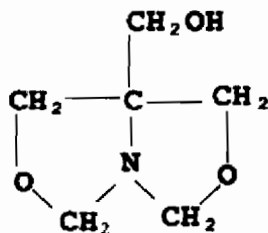
Se cunoaste deasemenea metoda de pretabacire a pieilor cu rasini melamin – formaldehidice conform brevetelor DE3711458 (A1) [7], JPS6389600 (A) [8], RO 123001 (B1) [9], care inasa au dezavantajul ca sunt dificil de sintetizat si nu asigura singure o stabilizare suficienta a structurii pielii.

Se cunosc deasemenea metode de pretabacire folosind rasini melamin-formaldehidice in combinatie cu resorcina, conform brevet RO120273 (B1) [10] si brevet RO123001 (B1) [11], care au inasa dezavantajul unor procese tehnologice complexe si dificil de controlat. Se cunosc deasemenea metode de obtinere a unor agenti de pretabacire pe baza de oxazolidina in combinatie cu alti reactanti, de ex. cu un prepolimer al ureei sau melaminei conform brevetului GB2287953 (A) [12], sau cu un compus aminic sau compus aldehydic alifatic conform brevetului CN1465718 (A) [13] sau cu un polialchil acrilat si sulfat de amoniu si titanil conform brevetului IT1243347 (B) [14].

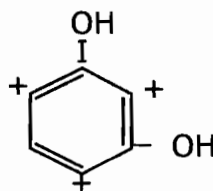
Se considera ca la tabacirile combinate se intalnesc efecte aditive și/sau efecte sinergetice [15, 16].

Oxazolidina care are 2 grupari functionale este un derivat heterociclic care poate reactiona cu grupele amidice ale colagenului in conditii diferite de pH si temperatura.





Oxazolidina



Rezorcina

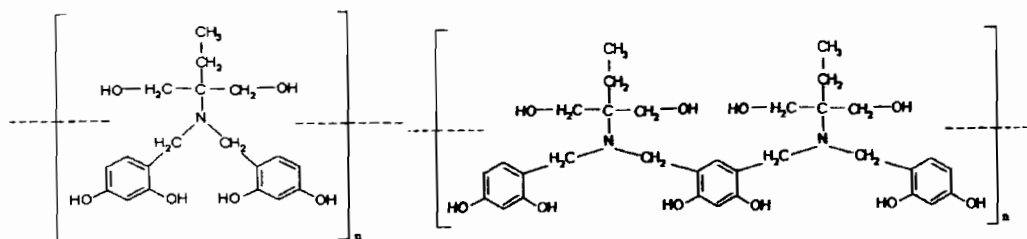
Mecanismul de tabacire al oxazolidinei este similar formaldehidei. Pieile tabacite cu oxazolidina au rezistenta buna la transpiratie si la apa. Insa punctele de legare in piele sunt putine si de aceea plinatatea si proprietatile de vopsire ale pieilor sunt slabe.

Procedeul conform inventiei se referă la un proces sinergic de pretabacire a pieilor si obtinere a pieilor wet-white, ca un procedeu alternativ tabacirii cu saruri de crom, care consta, fie tratarea pieilor samaluite in prima faza cu 2-5% oxazolidina si apoi cu 2-5% rezorcina, fie tratarea pieilor piclate intr-o prima faza cu 2-5% rezorcina si apoi cu 2-5% oxazolidina, cand are loc reticularea compusului tanant constituit *in situ* cu colagenul din pielea animala.

Indiferent de variantă, filosofia tratamentelor este următoarea:

- 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;
- asigurarea depunerii speciilor potențial tanante în microstructura dermei, prin precipitare;
- asigurarea reținerii compușilor potențial tananți în dermă, prin favorizarea interacțiilor cu funcțiunile proteinelor dermei.

S-a demonstrat ca procedeul de tabacire rezorcina – oxazolidina- colagen este mult mai stabil decat cel al tabacirilor unitare cu aceleași materiale, modelul de reticulare al rezorcinei cu oxazolidina si cu colagenul pielii fiind prezentat in figura de mai jos:



Avantaje tehnice, economice si ecologice ale procedeului conform inventiei sunt:

- Pieile wet-white prezinta culoare deschisa si sunt usor de vopsit in culori pastel;
- Ating o temperatura de contractie de cel puțin 70° C;
- Permit o continuare a tabacirii si retabacirii cu cantitati reduse de substanțe chimice;

- 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;
- Asigura o siguranță mai mare la sortare;
- Îmbunătățește plinătatea pielii și desenul fetei;

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

* Temperatura de contractie 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 pretabacirii;

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

* 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.

Pielea wet-white este un produs care poate fi transformat într-o mare varietate de piei finite pentru încălțăminte, îmbracaminte 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 încălțămintei.

Exemplu 1.

Piei de bovină conservate prin sare sunt tratate de la înmuiere până la samaluire 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 pieile rămân în flota peste noapte, apoi se adaugă 2,5% rezorcina, 1,5% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,3% produs antimicotic, și se continuă agitarea pentru 240 min., se acidifică flota cu acid formic, până la un pH final de 4,4.

Pieile wet-white obținute se prelucrează în continuare într-o manieră cunoscută. Pieile wet-white au culoare albă cu ușoară tentă roz, au față netedă, o bună plinătate și prezintă următoarele caracteristici fizico-chimice: Temperatura de contractie 72°C, pH extract apos 4,41, Materii volatile 50,85%, Cenusa 0,68%.

Exemplul 2.

Piei de bovină conservate prin sare sunt tratate de la înmuiere până la piclare în maniera cunoscută, apoi în flota de piclare de 50% raportată la greutatea pielii gelatină și temperatura de 20°C, cu pH 2,8 și densitate 1,050g/cm³, se adaugă 2% rezorcina și se agită 250 min., apoi pieile rămân în flota peste noapte, se adaugă apoi 3% oxazolidină cu agitare 200 min., având loc o creștere a pH-ului flotei la 3,8, după care se bazează cu 0,4 - 0,5% agent de autobazificare, se adaugă 2,0% agent de ungere rezistent la electroliți și 0,25% produs antimicotic, 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 contractie de 73°C, pH extract apos 4,36, Materii volatile 49,32%, Cenusa 0,85%.

Pieile wet-white astfel obținute pot fi tabacite/ retabacite prin diverse metode. Retabacirea poate fi efectuată cu extracte tanante vegetale (mimoza, castan, quebracho, etc). Când sunt tabacite cu cantități mai mari de extracte tanante vegetale pieile wet-white capătă proprietăți foarte asemănătoare cu cele complet tabacite vegetal.

α-2014-00212--

18-03-2014

Scopul acestui nou procedeu de pretabacire / tabacire care conferă toate proprietățile oferite în prezent de crom (III) oferă posibilitatea de îmbunătățire a performanțelor, atât a proceselor, cât și a pieilor. Un astfel de proces elimină o mare parte a impactului asupra mediului pe care îl are fabricarea pieilor în prezent și facilitează tratamentele biologice de tratare a efluenților.

REVENDICARI

1. Procedeu de tabacire organica a pieilor bovine pentru obtinerea pieilor wet-white, caracterizat prin aceea ca, piei de bovina conservate prin sarare sunt tratate de la inmuire pana la samaluire in maniera cunoscuta, se adauga 2-5% oxazolidina in 100% flota de tratare calculata la greutatea pielii gelatina, cu temperatura de 20-25°C si pH de 6,8, se agita timp de 250-350 min., dupa care pieile raman in flota peste noapte, apoi se adauga 2-5% rezorcina, 1-2,5% agent de ungere rezistent la electroliti si 0,2-0,5% produs antimicotic, si se continua agitarea pentru 200-250 min., se acidifica flota cu acid formic, pana la un pH final de 4,3-4,5.
2. Procedeu de tabacire organica a pieilor bovine pentru obtinerea pieilor wet-white, caracterizat prin aceea ca, piei de bovina conservate prin sarare sunt tratate de la inmuire pana la piclare in maniera cunoscuta, apoi in flota de piclare de 30-80% raportata la greutatea pielii gelatina si temperatura de 20-25°C, cu pH 2,6-2,9 si densitate 1,050-1,055 g/cm³ se adauga 2-5% rezorcina si se agita 240 - 300 min., apoi pieile raman in flota peste noapte, se adauga apoi 2-5% oxazolidina cu agitare 180-250 min. avand loc o crestere a pH-ului flotei la 3,68, dupa care se bazifica cu 0,4 - 0,6% agent de autobazificare, se adauga 1-2,5% agent de ungere rezistent la electroliti si 0,2-0,5% produs antimicotic, se continua agitarea timp de 180 - 360 min., cand se ajunge la un pH final al flotei de 4,8-4,9. Se obtin piei wet-white cu o temperatura de contractie de 71-73°C.