



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00965**

(22) Data de depozit: **22/11/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2019** BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI  
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE  
CERCETARE PIELĂRIE-INCALTĂMINTE,  
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ZĂINESCU GABRIEL, SPLAIUL UNIRII  
NR. 197, ET. 2, AP. 7, 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;  
• CONSTANTINESCU RODICA ROXANA,  
STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7,  
AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

### (54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR COMPOZIȚII FERTILIZANTE SUB FORMĂ DE FOLII PE BAZĂ DE COLAGEN ȘI ALCOOL POLIVINILIC

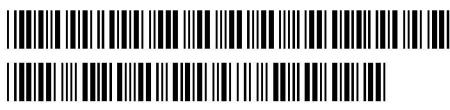
#### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri colagenice sub formă de folii, utilizate în agricultură. Procedeul, conform inventiei, constă în aceea că se amestecă 45...60 g alcool polivinilic, dizolvat în apă, la temperatura de 80...85°C, cu o soluție de 16...25% hidrolizat de colagen rezultat din hidroliza unor deșeuri de piei gelatină cu 1...1,6% acid sulfuric concentrat, se adaugă sub agitare continuă

20...45 ml soluție de 10...20% fosfat dipotasic, glicerină și epiclorhidrină, după care compoziția se depune într-un cristalizator acoperit și se introduce într-o etuvă la 65...80°C timp de 3...6 h, rezultând o folie biodegradabilă având un conținut de 1,09...4,35% azot, 0,02...2,82% fosfor și 0,07...4,08% potasiu.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



15

OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. .... a 2017 c o 965
Data depozit ..... 22 -11- 2017

## PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR COMPOZITII FERTILIZANTE SUB FORMA DE FOLII PE BAZA DE COLAGEN SI ALCOOL POLIVINILIC

### DESCRIERE

#### Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unor compositii sub forma de folii fertilizante, pe baza de alcool polivinilic si hidrolizat de colagen cu utilizari in horticultura.

Hidrolizatul de colagen utilizat in compositie, se obtine din surse proteice (resturi de piei gelatina din tabacarii) printr-o hidroliza acida si imbogatita cu macro/micronutrienti. Biopolimerii de natura organica, reprezinta o sursa de materii prime pentru agricultura, intrucat compositia deseurilor proteice ofera suficiente elemente care sa imbunatateasca compositia si remedierea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica elemente ca: azot, fosfor, fier, bor, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, etc.

#### Descrierea stadiului actual

In ultimii ani specialistii straini s-au axat pe cercetarea si obtinerea foliilor biodegradabile si fertilizante. Folia biodegradabila, lasa razele solare sa patrunda catre solul insamantat, pastreaza caldura aproape de planta cultivata favorizand o germinatie mai rapida decat in mediul natural neprotejat de scaderile bruste de temperatura din perioada primaverii. Folia de acoperire a solului de culoare verde creste temperatura solului, reflecta culoarea verde, si astfel stimuleaza planta sa creasca mai repede. Se recomanda utilizarea ei in luniile reci. Folia verde produce rezultate bune in cultivarea ardeilor, castraveteilor si a dovlecelui verde. Folia de acoperire a solului de culoare maro selecteaza lumina ce cade pe ea, asigurando temperatura medie continua in zona radacinii, stimuleaza in mod moderat transformarea luminii in caldura (este recomandata pentru cultura de porumb).

Foliile albe, datorita reflexiei lumii sunt recomandate a fi folosite in luniile calduroase de vară, in special pentru cultivarea cartofilor, a tipurilor de varză si a salatei. Această culoare are cel mai puternic efect de îndepărțare a insectelor.

Folia de acoperire a solului de culoare albastră are un efect de seră deosebit, blocheaza razele UV si stimuleaza transformarea luminii in caldura. Este potrivita pentru cultivarea pepenelui galben si a sortimentelor de dovleac.

Avantajul esential al acestui sistem de plasticatura, este asigurarea incalzirii solului cu 3-4°C, ce permite o germinare exploziva, mentionandu-se solul mai mult timp umed impiedicand cresterea buruienilor si foarte important poate deveni fertilizator pentru sol dupa degradare.

Alcoolul polivinilic (APV) este un polimer hidrofil cu caracteristici adevarate pentru aplicatii biomedicale si pentru agricultura si anume: grad ridicat de gonflare, proprietati de rehidratare, o buna permeabilitate a oxigenului, este un material elastic, biocompatibil, biodegradabil, cu caracteristici non-toxice. Sunt cunoscute, mai multe procedee de obtinere a compositiilor polimerice pe baza de alcool polivinilic: reticularea fizica, prin ciclurile repeatate de inghet-dezghet; reticularea prin tehnica de iradiere cu radiatii gamma si reticularea chimica in prezenta glutaraldehydei, etilaldehydei, acidului boric sau maleic etc.

In aceasta inventie au fost sintetizate prin copolimerizare radicalica noi structuri de

hidrogeluri colagen/alcool polivinilic, sub forma de folii cu straturi colorate si aditive (nutrenti), cu utilizari in agricultura si in special in horticultura .

Sistemele polimerice reticulate chimic, pe baza de alcool polivinilic (APV) si hidrolizat de colagen, se caracterizeaza printr-o capacitate mare de absorbtie apa si substanțe nutritive micro si macroelemente. Se stie ca prin hidroliza deseurilor de piei rezulta o matrice agrocolagenica ce contine azot provenit de la gelatina si fosfor si potasiu de la fosfatul dipotasic care participa la hidroliza.

Brevetul **US 0252800** prezinta un material sub forma de hidrogel realizat din alcool polivinilic si celuloza bacteriana, prin metoda ciclurilor repeatate de temperatura joasa, cu posibile utilizari pentru reconstructia vaselor de sange, arterelor coronariene, a valvelor cardiace, cartilajelor, pielii si a ligamentelor.

Cererea de brevet **RO 126644** descrie un procedeu de obtinere a unor geluri compozit pentru fabricarea filmelor antimicrobiene, pe baza de biocompozit bioceluloza - argint si alcool polivinilic, cat si un procedeu de obtinere a unui sandwich din bioceluloza si APV in care suportul din bioceluloza este format din folii de bioceluloza a caror lipire/compactare se realizeaza ca urmare a imersarii lor in solutie de APV, urmata de presarea si uscarea pachetului.

Brevetul **RO 111541** se refera la o compositie de gel pe baza de colagen si alcool polivinilic, care prezinta o capacitate mare de absorbtie a apei, utilizat in cosmetica si farmacie.

In literatura de specialitate nu sunt mentionate studii care sa se refere la obtinerea hidrogelurilor din alcool polivinilic si hidrolizat de colagen din deseuri de piei gelatina.

### Descrierea detaliata a inventiei

Problema tehnica propusa spre rezolvare de prezentă cerere constă în obtinerea unui material fertilizant sub forma de folii, pe baza de hidrolizat de colagen - alcool polivinilic, avand caracteristici de biomaterial, cu o gama largă de aplicatii in domeniul agricol.

Matricea colagenica a fost obtinuta prin hidroliză "directă" a deseurilor de piei gelatina în mediu acid utilizand 1-1,6 % acid sulfuric industrial. Pentru imbogatirea hidrolizatului de collagen cu elemente nutritive (nutrenti) utile pentru cresterea plantelor (N,P si K) si corectarea pH-ului s-a utilizat o solutie de 10-20% fosfat dipotasic.

Procedeul de obtinere a unor hidrogeluri sub forma de folii pe baza de colagen - alcool polivinilic, conform inventiei, constă in reticularea unui amestec format din 45-65 g alcool polivinilic, dizolvat in 400-600 ml apa, la temperatura de 80-85°C cu o solutie de 16- 25% hidrolizat de colagen la care se adauga sub agitare continua 20-45 ml solutie de 10-20% fosfat dipotasic, 1,5-3 ml glicerina si 0,8-1,3 ml epiclorhidrina, dupa care compositia rezultata se depune intr-un cristalizator acoperit si se introduce intr-o etuva la 65 -80°C timp de 3,5-6 h. Foliile se pot spala cu apa si usca la temperatura camerei. Pentru colorare in verde se poate adauga 1,2 - 2,5 ml Neukadur (solutie alcoolica de alcool polivinilic).

Tabelul 1. Caracterizarea foliilor prin continutul N,P si K

Nr.crt.	Cod proba	N total(%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)
1	Folie 1	4,35	0,02	0,07
2	Folie 2	1,09	2,62	3,57
3	Folie 3	1,59	2,82	4,08

In tabelul 1 este prezentat continutul in ceea ce priveste nutrientii (N,P,K) a foliilor colagenice. Ponderea azotului in compositie depinde de continutul de hidrolizat, iar ponderea de fosfor si potasiu depinde de continutul de fosfat dipotasic adaugat in compozitiile biodegradabile.

Compozitia fertilizanta sub forma de folii, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- este biodegradabila si biocompatibila,
- este ieftina, datorita prezentei colagenului ce provine din deseuri de piei gelatina,
- este stabila in timp si prezinta proprietati de rehidratare,
- retelele bi-componente fiind fertilizante se preteaza la aplicatii agricole in special in horticultura.

In continuare sunt redate exemple de realizare a inventiei:

#### **Exemplul 1.**

Se amesteca 45-65 g alcool polivinilic, dizolvat in 400-600 ml apa, la temperatura de 80-85°C cu o solutie de 16-25% hidrolizat de colagen obtinut prin hidroliză deșeurilor de piei gelatina cu 1-1,6 % acid sulfuric concentrat, la care se adauga sub agitare continua 20-45 ml solutie de 10-20% fosfat dipotasic ( $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ), 1,5-3 ml glicerina si 0,8-1,3 ml epiclorhidrina, dupa care compozitia rezultata se depune intr-un cristalizator acoperit si se introduce intr-o etuva la 65-80°C timp de 3,5-6 h. Foliile se pot spala cu apa si usca la temperatura camerei.

#### **Exemplul 2.**

Se amesteca 45-65 g alcool polivinilic, dizolvat in 400-600 ml apa, la temperatura de 80-85°C cu o solutie de 16-25 % hidrolizat de colagen obtinut prin hidroliză deșeurilor de piei gelatina cu 1-1,6 % acid sulfuric concentrate, la care se adauga sub agitare continua 20-45 ml solutie de 10-20% fosfat dipotasic ( $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ), 0,5 -1 % acid boric ( $H_3BO_3$ ), 1,2 - 2,5 ml Neukadur (solutie alcoolica de alcool polivinilic) si 0,8-1,3 ml epiclorhidrina, dupa care compozitia rezultata se depune intr-un cristalizator acoperit si se introduce intr-o etuva la 65-80°C timp de 3,5-6 h. Rezulta o folie biodegradabila colorata in verde.

Prin acest brevet se poate stabili o tehnologie de conversie a hidrolizatelor de colagen din deseuri de piei gelatina in hidrogeluri colagenice sub forma de folii, cu elemente nutritive utilizate in agricultura (in special in horticultura).

## REVENDICARI

1. Procedeul de obtinere a unor hidrogeluri sub forma de folii pe baza de colagen - alcool polivinilic, **caracterizat prin aceea ca**, un amestec format din 45-65 g alcool polivinilic, dizolvat in 400-600 ml apa, la temperatura de 80-85°C reticulat cu o solutie de 16-25% hidrolizat de colagen obtinut prin hidroliză deșeurilor de piei gelatina cu 1-1,6 % acid sulfuric concentrat, la care se adauga sub agitare continua 20-45 ml solutie de 10-20% fosfat dipotasic ( $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ), 1,5-3 ml glicerina si 0,8-1,3 ml epiclorhidrina, dupa care compozitia rezultata se depune intr-un cristalizator acoperit si se introduce intr-o etuva la 65-80°C timp de 3,5-6h. Foliile se pot spala cu apa si usca la temperatura camerei.
2. Procedeul de obtinere a unor hidrogeluri sub forma de folii pe baza de colagen - alcool polivinilic, **caracterizat prin aceea ca**, un amestec format din 45-65 g alcool polivinilic, dizolvat in 400-600 ml apa, la temperatura de 80-85°C reticulat cu o solutie de 16-25 % hidrolizat de colagen obtinut prin hidroliză deșeurilor de piei gelatina cu 1-1,6 % acid sulfuric concentrat, la care se adauga sub agitare continua, 20-45 ml solutie de 10-20% fosfat dipotasic, ( $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ), 1,5-3 ml glicerina, 0,5 -1% acid boric ( $H_3BO_3$ ), 1,2 - 2,5 ml Neukadur (solutie alcoolica de alcool polivinilic) si 0,8-1,5 ml epiclorhidrina, dupa care compozitia rezultata se depune intr-un cristalizator acoperit si se introduce intr-o etuva la 65-80°C timp de 3,5-6 h. Rezulta o folie biodegradabila colorata in verde.