



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00701

(22) Data de depozit: 31/10/2019

(41) Data publicării cererii:  
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(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:  
• CRUDU MARIAN,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,  
SC. A, ET. 1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• BADEA ELENA, STR.VASILE LASCĂR,  
NR.100, ET.4, AP.13, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MIU LUCREȚIA, STR. PRUNARU NR.1,  
BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• ȘENDREA CLAUDIU, STR. VĂMĂȘOAI,  
NR.5, BL.A42, ET.2, AP.7, IAȘI, IS, RO

(54) **PROCEDEU ECOLOGIC DE OBTINERE A UNOR SUPORTURI  
COLAGENICE DESTINATE INDUSTRIILOR CREATIVE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor suporturi colagenice destinate industriilor creative. Procedeu, conform invenției, constă în tratarea pieilor brute mici (de viței, oi, iezi și capre), prin operații de depărare/cenușărire cu substanțe enzimatică și alcaline, descărnare și declacifiere cu hidrolizat de colagen și acizi dicarboxilici, spălare/degresare cu agent de degresare biodegradabil, rezultând piei de tip pergament care în continuare se tratează prin operații de sămăluire cu agent enzimatic, piclare și prețăbăcire în flota de piclare cu hidrolizat de colagen și săruri de

titan, la care se adaugă bicarbonat de sodiu, rezultând piei prețăbăcitate de tip white care se finisează umed cu o emulsie formată din gălbenuș de ou, ulei mineral și făină de grâu, precum și bioagent de retanare și extract vegetal, fixare cu acid formic, clătire și uscare la temperatura camerei, rezultând piei crust care nu conțin specii chimice eco-agresive, având caracteristici funcționale, organoleptice și estetice superioare.

Revendicări: 2



## PROCEDEU ECOLOGIC DE OBȚINERE A UNOR SUPORTURI COLAGENICE DESTINATE INDUSTRIILOR CREATIVE

Invenția se referă la un procedeu inovativ de prelucrare a pieilor mici (viței, oi, iezi, capre), conservate prin sărare, utilizând exclusiv materiale eco-tolerabile de inspirație tradițională, rezultând suporturi colagenice (de tip pergament și/sau piei tăbăcite) cu caracteristici organoleptice, fizico-chimice, mecanice și estetice similare semifabricatelor obținute în urma prelucrării de tip tradițional.

Invenția relevă posibilitatea conversiei ecologice a proceselor de prelucrare la nivel industrial a pieilor pe principii tehnologice inovative care combină utilizarea biomaterialelor tradiționale alături de produse auxiliare moderne eco-prietenoase care pot asigura o plus-valoare economică, dar mai ales ecologică unor noi sortimente de piei destinate industriilor creative datorită versatilității de utilizare a acestora.

Sunt cunoscute procedeele publicate în articole științifice, brevete etc. (1, 2, 3, 4, 5), prin care se realizează diverse suporturi colagenice destinate industriilor creative cu proprietăți caracteristice cum ar fi: grosimea, moliciunea, rezistența la temperatura de contracție, comportarea la teste de îmbătrânire accelerată, caracteristicile chimice, caracteristici specifice uzului muzeal și integrării / consolidării.

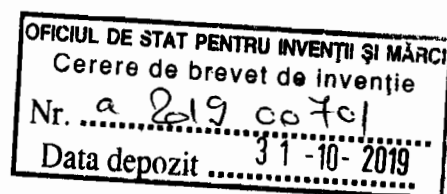
Prin alte procedee (6) se realizează pergamente cu temperaturi de contracție ridicate, dar care au caracteristici morfologice de piele. De asemenea, sunt cunoscute rețete vechi de realizare a pergamentelor (7,8), dar care nu se pot aplica, datorită informațiilor incomplet prezentate.

Literatura de specialitate, constând în articole și brevete, nu prezintă un procedeu de prelucrare a pieilor care să permită obținerea simultană a unor performanțe complexe privind rezistența la lumină, stabilitatea dimensională, adsorbție, plasticitate marită în stare umedă, adezivitatea materialelor de integrare specifice diferitelor obiecte.

Dezavantajele procedeelelor tradiționale de obținere a suporturilor colagenice (pergamente, piei tăbăcite și finisate umed) sunt datorate:

- duratei mari de prelucrare (2-6 luni);
- inconstanței compoziției materialelor naturale utilizate (concentrația substanței active, culoare, solubilitate etc.);
- dificultății conducerii tehnologiei după un algoritm tipizat, ceea ce conduce la o reproductibilitate limitată;
- variabilității caracteristicilor semifabricatelor de piei rezultate;
- imposibilității conducerii etapelor tehnologice cu metode moderne de dozare și control;
- volumului mare de manoperă.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în îmbinarea cunoștințelor tehnice din meșteșugul tradițional de prelucrare a pieilor cu descoperirile științifice recente din domeniu, noul procedeu propus de invenție fiind rezultatul unei abordări științifice riguroase cu privire la alegerea materialelor moderne și tradiționale, proporția și modul de utilizare a acestora în cadrul etapelor tehnologice de prelucrare ecologică a pieilor în vederea obținerii unor semifabricate destinate industriilor



creative cu conținut redus sau chiar fără compuși cu eco-toxicitate recunoscută (similare celor obținute după prelucrări tradiționale, numai cu materiale naturale de origine biologică și/sau nebiologică).

Noul procedeu de obținere a suporturilor colagenice pentru industriile creative propus conform invenției rezolvă problemele tehnice menționate prin aceea că:

- reduce drastic durata algoritmului tehnologic (de la 2-6 luni la maxim 2-3 săptămâni);
- asigură conducerea etapelor tehnologice din cadrul procesului de prelucrare după percepțe moderne de dozare și control, simple și clare, care determină o reproductibilitate garantată;
- suporturile colagenice astfel obținute au proprietăți fizico-chimice, mecanice, organoleptice și estetice superioare celor obținute după proceduri tradiționale;
- reduce conținutul de specii chimice eco-agresive din piei și efluenți;
- reduce manopera;
- utilizează materiale auxiliare moderne standardizate alături de bioprodusele tradiționale.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- crește calitatea suporturilor colagenice cu aspect și caracteristici similare celor obținute prin prelucrări tradiționale;
- pieile rezultate în urma aplicării procedurii de prelucrare conform invenției au culori deschise (alba-galbui) care le recomandă pentru diverse activități creative (grafică, pictură, broderie, imprimare, confecții artisanale, legătorie carte etc.);
- suporturile colagenice și efluenții rezultați de la prelucrarea acestora au un conținut foarte redus sau nu conțin specii chimice cu impact eco-toxic, la fel ca și în cazul prelucrării pieilor după proceduri tradiționale, existând posibilitatea eco-etichetării;
- semifabricatele obținute după procedeul propus de invenție au o valoare adăugată mare, noul procedeu de prelucrare optimizând consumurile de auxiliari, manopera, materiale și timp comparativ cu procedurile tradiționale;
- suporturile colagenice (piei și pergamente) obținute conform invenției are caracteristici functionale, organoleptice, estetice, fizico-chimice și mecanice superioare celor obținute prin procedee tradiționale.

#### **EXEMPLUL NR. 1**

Pielele brute (conservate prin sărare) se introduc în apă de 25-30°C (raport de flotă 200-250%) în utilajul de bază pentru prelucrarea pieilor (butoiul rotativ cu 2-12 rotații/minut) timp de 10-15 minute pentru o primă spălare, pentru îndepărtarea agentului de conservare (NaCl), aderențelor mecanice, murdăriei, sângelui, după care se scurge apa de spălare; se continuă cu operația de înmuiere (care are drept scop aducerea pielii la gradul de hidratare de dinaintea conservării, imediat după jupuire) într-o flotă de 150% cu temperatura de 25-28°C, adăugându-se un agent de înmuiere/spălare 0.2-0.5% (pe bază de tensioactiv biodegradabil, hidrolizat de collagen, agent enzimatic) butoiul rotindu-se timp de 4-12 ore cu o viteză de 2 rotații/minut timp de 5 minute/oră cu schimbarea sensului; în cazul în care s-a obținut

efectul dorit (hidratarea optimă) se trece la o primă descărnare mecanică (sau manuală), iar dacă pieile nu sunt bine înmuiate, se repetă operația de înmuiere conform procedurii descris anterior; pieile înmuiate și descărnate se supun operației de depărare/cenușărire utilizând substanțe enzimactice 1-2% pentru destabilizarea bulbului părului și substanțe alcaline pentru favorizarea depărării 2-6% (var hidratat praf/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) într-o flotă de 200-250% la temperatura de 20-27°C timp de 24-72 ore; după completa depărare pieile se spală cu apă de 20-25°C și se supun unei a doua descărnări (mecanică/manuală), se spală cu 200% apă de 20-25°C și apoi se decalcifică (pentru înlăturarea varului) utilizând 2-4% bioagent pe bază de hidrolizat de colagen și acizi dicarboxilici într-o flotă de 100-150% la o temperatură de 35-38°C timp de 1-2 ore; după decalcificare pieile se spală/degresează într-o flotă de 100% la temperatura de 35°C cu 0.5-1% agent de degresare biodegradabil timp de 30-40 de minute, apoi se clătesc și se scot din utilaj (butoi rotativ cu 7-12 rotații/minut) și se usucă lent (la temperatura camerei 18-25°C) în stare tensionată. Pieile de tip „pergament” astfel obținute (șlefuite în prealabil cu hârtie abrazivă de granulație 180-400 pe partea cărnoasă) au caracteristici fizico-chimice, mecanice, organoleptice și estetice similare pieilor pergament obținute prin proceduri tradiționale. Caracteristicile fizico-chimice ale suporturilor colagenice de tip pergament obținute utilizând procedeul conform invenției sunt prezentate în *tabelul 1*.

*Tabel 1 – Caracteristicile fizico-chimice ale suporturilor colagenice de tip pergament*

Nr. crt.	Caracteristici	Valori determinate				Standardul de metodă
		Vițel	led	Capră	Miel	
1	Materii volatile, %	15-18	13-18	19-20	13-15	SREN ISO 4684-2006
2	Substanțe extractibile, %	1.5-2	4-7	2-3	4-6	SREN ISO 4048-2008
3	Cenușă, %	2-4	2-3	3-4	4-5	SRN ISO 4047-2002
4	Azot total, %	15-17	15-16	16-17	14-15	SR ISO 5397-1996
5	Substanță dermică, %	85-95	85-90	93-94	84-86	SR ISO 5397-1996
6	Temperatura de contractie, °C	50-65	58-60	63-68	55-60	SREN ISO 3380-2003

## EXEMPLUL NR. 2

Pielele prelucrate până la starea de gelatină decalcificată (conform exemplului nr. 1) se procesează în continuare după un algoritm tehnologic caracterizat prin aceea că se sămăluiesc (pentru înlăturarea țesutului elastic) utilizând 0.15-0.3% agent enzimatic (ex: pancreatină) într-o flotă de 100-150%, cu temperatura de 37-39°C, timp de 30-120 de minute. După aceea pieile se spală cu apă rece (15-20°C) și se introduc într-o flotă de piclare ce conține 6-8% sare (NaCl), 0.4-0.6% acid lactic și 0.4-0.6% acid formic, menținându-se în această flotă la un pH=2.7-2.9, timp de 4-12 ore; pre/tăbăcirea se execută în flota de piclare adăugând 5-10% un bioprodus pe bază de hidrolizat de colagen și săruri de titan (9); după 8-24 ore se adaugă bicarbonat de sodiu 0.6-1.2% pentru bazificare în 2-3 rate, timp de 4-6 ore până la un pH=3.7-4.2. Se obțin piei pre/tăbăcite de tip wet-white, deschise la culoare (alb-galbui) cu bună rezistență hidrotermică (temperatura de contracție  $T_s=70-85^\circ\text{C}$ ) și o mare versatilitate de prelucrare ulterioară prin finisare umedă (vopsire, ungere, retanare). Pielele pre/tăbăcite se supun operațiilor mecanice de stoarcere, despicare (dacă au grosime suficientă), egalizare, se cântăresc și apoi se supun finisării umede; neutralizarea se efectuează într-o flotă de 150% în apă de 30-35°C cu bicarbonat de sodiu 0.6-1.5%, pieile astfel dezacidulate se spală cu apă de 20-25°C și se gresează într-o flotă de 100-150%, apă de 30-35°C cu o emulsie formată din 2-3% gălbenuș de ou, 3-8% ulei mineral (cu structură similară uleiului de copită) și 5-10% făină de grâu timp de 60-120 de minute, după care se adaugă în aceeași flotă 5-10% bioagent de retanare pe bază de hidrolizat de colagen și săruri de titan și aluminiu (10), butoiul rotindu-se cu 10-14 rotații/minut încă 40-60 de minute, iar dacă se doresc piei mai pline se pot adăuga 5-10% extract vegetal (tara, mimoză, castan) care însă vor modifica culoarea finală a semifabricatelor de tip crust; fixarea materialelor de ungere-retanare-umplere se face printr-o ușoară acidulare cu 0.1-0.5% acid formic (dilat 1:10 cu apă de 20°C) timp de 15-20 de minute. După controlul final al pieilor și flotei (aspect, plinătate, uniformitate, la piei, epuizare flotă, valoare pH=4-4.2, la flota) pieile se clătesc ușor cu apă rece de 20-25°C, se descarcă din utilaj și se stivuiesc pe boc sau platformă (față la față și carne la carne) și se lasă la odihnă (pentru definitivarea reacțiilor chimice din piele) timp de 12-24 ore, după care pieile se storc-întind la utilajul special pentru aceste operații și se usucă în stare liberă la temperatura camerei (20-30°C). După uscare, pieile se reumezesc (prin pulverizare cu apă de 20-30°C) și se lasă acoperite cu o folie PE sau prelată (textilă, cauciuc) timp de 60-180 de minute, după care pieile se supun operației de ștoluire manuală și/sau cu utilaje dedicate, apoi se planizează prin întindere pe plăci, perforate cu cârlige; se obțin piei crust care nu conțin specii chimice eco-agresive, fine, ușoare, cu fața netedă, cu o bună plinătate, de culori deschise (de la alb la beige gălbui, maroniu deschis) funcție de destinație și materialele utilizate la retanare-umplere. Diversificarea cromatică avansată se poate obține prin vopsirea pieilor crust utilizând coloranți naturali. Caracteristicile fizico-chimie și mecanice ale pieilor crust destinate industriilor creative obținute aplicând procedeul conform invenției sunt prezentate în *tabelul 2*.

Tabel 2 - Caracteristicile fizico-chimie și mecanice ale pieilor crust destinate industriilor creative

Nr. crt.	Caracteristici	U.m.	Valori determinate			Standardul de metodă
			Vițel	Miel	Ied	
1	Materii volatile	%	11-14	11-14	11-14	SREN ISO 4684-2006
2	Valoare pH extract apos	Unit. pH	3.8-4.5	3.8-4.5	3.8-4.5	SREN ISO 4045-2008
3	Temperatura de contracție	°C	80-90	80-90	80-90	SREN ISO 3380-2003
4	Alungirea la rupere	%	60-80	50-70	50-70	SREN ISO 3376-2012
5	Rezistența la rupere	N/mm <sup>2</sup>	15-30	10-15	10-15	SREN ISO 3376-2012
6	Rezistența la sfâșiere	N	30-50	20-30	20-30	SREN ISO 3377-1-2012

#### Bibliografie

1. EC-Environment-Leather project, EV5V-CT94-0514, 1996
2. Miu, L., Gaidău, C.C., Giurginca, M., Meghea A., Budrugeac, P., Bocu, V., Brătulescu, V., Albu, L.F., -Evaluarea degradării obiectelor de patrimoniu din piele și pergament, Ed. Performantica, Iași, 2005, ISBN 973-730-132-3
3. Brevet OSIM, RO 128751-27.04.2018, (A/01298-05.12.2011)- Metoda de prelucrare cu extracte de plante și blanuri cu rezistență avansată la funghi și bacterii, *autori*: Gaidau Carmen Cornelia, Simion Demetra, Radulescu Hortensia Clara, Miu Lucretia, Manea Stefan, Tamas Viorica
4. Brevet OSIM nr. 122098 / 2008- Piele naturală pentru legătorie carte de patrimoniu și procedeu de realizare a acesteia, *autori*: Miu Lucreția, Brătulescu V., Gaidău C., Bocu V., Niculescu O.
5. Brevet OSIM BI 120274 B8/2005- Procedeu de realizare a pieilor hidrofobizate și ignifugate, *autori*: Carmen Gaidău, Lucreția Miu,
6. GONG Ying, CHEN Wuyong, CHENG Fan, CHEN Jiping, YANG Shuang, MIU Lucretia- Preparation of a novel writing parchment with alum, The 4<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems, 27 -29 September, 2012, Bucharest, Romania, p. 498-504
7. Kite M., Thomson R. – Conservation of Leather and Related Materials, Ed. Elsevier, 2006.
8. Reed R (1972) "Ancient Skins Parchments and Leathers", Seminar Press LTD, London.
9. Cerere de brevet A/00823/15.11.2016 Compoziție și procedeu pentru pretanarea pieilor cu derivați proteici și oxizi metalici, obținuți din deseuri, *autori*: Crudu M, Maier S., Rosu L., Crudu A., Popescu M.
10. Cerere de brevet A/00984/28.11.2018 Compoziție și procedura pentru retanarea pieilor bovine, *autori*: : Crudu M, Niculescu M., Constantin A

## REVENDICARE 1

Procedeu ecologic pentru obținerea unor suporturi colagenice (pergamente) destinate industriilor creative, **caracterizat prin aceea că** implică o operație de depărare/cenușărire a pieilor utilizând 1-2% substanțe enzimatic pentru destabilizarea bulbului părului și substanțe alcaline pentru favorizarea depărării 2-6% (var hidratat praf/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) într-o flotă de 200-250% la temperatura de 20-27°C timp de 24-72 ore, se spală cu apă de 20-25°C și se supun unei a doua descărnări (mecanică/manuală), se spală cu 200% apă de 20-25°C și apoi se decalcifică (pentru înlăturarea varului) utilizând 2-4% bioagent pe bază de hidrolizat de colagen și acizi dicarboxilici într-o flotă de 100-150% la o temperatură de 35-38°C timp de 1-2 ore, se spală/degresează într-o flotă de 100% la temperatura de 35°C cu 0.5-1% agent de degresare biodegradabil timp de 30-40 de minute, apoi se clătesc și se scot din utilaj (butoi rotativ cu 7-12 rotații/minut) și se usucă lent (la temperatura camerei 18-25°C) în stare tensionată, pieile de tip „pergament” astfel obținute (șlefuite în prealabil cu hârtie abrazivă de granulație 180-400 pe partea cărnosă) au caracteristici fizico-chimice, mecanice, organoleptice și estetice similare si/sau superioare pieilor pergament obținute prin proceduri tradiționale.

## REVENDICARE 2

Pieile prelucrate până la starea de gelatină decalcificată (pergament, conform revendicării nr. 1) se procesează în continuare după un algoritm tehnologic **caracterizat prin aceea că** se sămăluiesc (pentru înlăturarea țesutului elastic) utilizând 0.15-0.3% agent enzimatic (ex: pancreatină) într-o flotă caldă (37-39°C) de 100-150%, timp de 30-120 de minute, se spală cu apă rece (15-20°C), se piclează în 100% flotă cu 6-8% sare (NaCl), 0.4-0.6% acid lactic și 0.4-0.6% acid formic timp de 4-12 ore la un pH=2.7-2.9, se pre/tăbăcesc cu 5-10% un bioprodus pe bază de hidrolizat de colagen și săruri de titan timp de 8-24 ore, se adaugă bicarbonat de sodiu 0.6-1.2% pentru bazificare în porții mici timp de 4-6 ore până la un pH=3.7-4.2, se storc, despică, egalizează, cântăresc și finisează umed: neutralizare într-o flotă de 150% apă de 30-35°C cu bicarbonat de sodiu 0.6-1.5%, spălare cu apă de 20-25°C, gresare într-o flotă de 100-150% apă de 30-35°C cu o emulsie formată din 2-3% gălbenuș de ou, 3-8% ulei mineral și 5-10% făină de grâu timp de 60-120 de minute, după care se adaugă în aceeași flotă 5-10% bioagent de retanare pe bază de hidrolizat de colagen și săruri de titan și aluminiu, 40-60 minute, se adaugă 5-10% extract vegetal (tara, mimoză, castan), fixare cu 0.1-0.5% acid formic (diluat 1:10 cu apă de 20°C) timp de 15-20 de minute, pH=4-4.2, clătire ușoară cu apă de 20-25°C, odihnă 12-24 ore, după care pieile se storc-întind, usucă în stare liberă (pe drugii de lemn) la temperatura camerei (20-30°C), rezultând piei crust care nu conțin specii chimice eco-agresive, fine, ușoare, cu fața netedă, cu o plinătate bună, similare si/sau superioare celor obținute aplicând proceduri tradiționale.