



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00669

(22) Data de depozit: 27/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(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:
• GAIDAU CARMEN-CORNELIA,
STR. AL. PAPIU ILARIAN NR. 6, BL. 42,
SC. 2, AP. 53, ET. 6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• NICULESCU MIHAELA-DOINA,
ALEEA BARAJUL CUCUTENI NR.8,
BL.M 7 A, SC.2, ET.1, AP.25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STANCA MARIA, STR. SERG. MAJ. CARA
ANGHEL, NR.9, BL.C56, SC.2, ET.7, AP.99,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BERECHET MARIANA- DANIELA,
ȘOS.BERCENI NR.16, BL.3, SC.1, AP.30,
ET.7, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ALEXE COSMIN- ANDREI,
STR.DEZROBIRII NR.18-38, BL.33, SC.4,
AP.148, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL DE PRETANARE ORGANICĂ ȘI METODĂ
DE OBTINERE ȘI UTILIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit organic și la o metodă de utilizare a acestuia pentru pretanarea pieilor de ovine/bovine. Procedeu, conform invenției, constă în realizarea unui amestec ternar compus din 5...50 g tanant de mimosă sau țară dizolvată în 20...200 ml apă, 50...200 g hidrolizat de colagen cu masa moleculară de 11 kDa la pH 8...9 sau gelatină cu masa moleculară de 28...30 kDa la pH 7...8, extrase din deșeuri de la prelucrarea pieilor și 80...200 g zer pulbere prin încălzire la 45°C timp de 4 h,

rezultând un material compozit sub formă de pastă având un conținut de 45...50% substanță uscată. Metoda, conform invenției, constă în aplicarea a 10...30% compozit de pretanare în 3 rate la interval de 40 min, în flota de piclare de 100%, la pH 2,8...3, la 27°C, timp de 4 h, cu agitare, cu menținere peste noapte, rezultând piei pretanate organice care se pot prelucra în continuare în mod clasic.

Revendicări: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de Invenție	
Nr.	a 2020 00669
Data depozit	27 -10- 2020

21

MATERIAL DE PREȚANARE ORGANICĂ ȘI METODA DE OBTINERE ȘI UTILIZARE

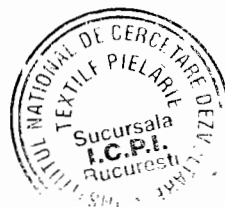
Invenția se adresează industriei de materiale chimice pentru prelucrarea pieilor naturale și industriei de prelucrare a pieilor și se referă la un material de prețanare care are la bază materiale regenerabile, de origine nepetroliferă și răspunde astfel cerințelor economiei circulare.

Invenția prezintă un material compozit care are la bază materiale naturale, regenerabile cu proprietăți sinergice de reticulare a colagenului, proteina de bază a pieilor naturale. Se cunoaște faptul că în prezent 85% din pieile naturale se tabăcesc cu săruri bazice de crom, care reticulează ireversibil colagenul și nu poate fi ușor reciclat. Alternativa pentru sărurile de crom sunt aldehidele [US Patent 2,941,859], sintanii [US1232620A], tananții vegetali, combinații de polialdehide, amine și alcooli [US4270912A].

Literatura de specialitate consemnează utilizarea gelatinei extrase din deseuri din industria de pielărie în amestecuri cu aldehida glutarică [JALCA,96,2001], tananți vegetali [JALCA,107,2012; JALCA,108,2013], zer [JALCA,102,2007], genipin [JALCA, 104,2009], ca agenți de umplere a structurii pielii, în procese de rețanare, dar nu ca agenți de prețabacire.

Utilizarea zerului fermentat la prelucrarea pieilor, în diverse stadii de prelucrare a fost consemnata încă de la începutul secolului, în special pentru îndepărtarea calciului din pieile gelatina cenusarite, fără însă să se impună ca un proces industrial [US996509].

Se cunosc preocupările privind obținerea unor materiale pe bază de polifenoli sulfonați, uree, formaldehidă, materiale organice pe bază de azot [US5342916A] sau bisulfiti [US3852374A] pentru tabăcirea pieilor, deși utilizarea formaldehidei rămâne o problemă limitativă în dezvoltarea unor procese ecologice. Alte variante de sintani au la bază dicarboilsulfonat de izoforon [US4413997A], polimeri de monozaharide, oligozaharide, polizaharide și derivații lor grefați obținuți prin polimerizare radicalică liberă [US5425784A].



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.

Prezenta inventive se refera la un compozit pe baza de hidrolizat de colagen sau gelatina, zer si tananti vegetali (mimoza sau tara) si metoda de obtinere a acestuia cu proprietati de pretanare a pieilor ovine sau bovine pentru prelucrare ecologica, fara saruri de crom. Noul produs permite obtinerea de piei de calitate cu posibilitatea recircularii deseurilor organice de piele prin hidroliza acestora sub forma de hidrolizate de colagen sau gelatina si reintroducerea lor in procesul de tabacire, in conformitate cu principiile economiei circulare.

Principalele avantaje ale utilizarii noului compozit tanant sunt:

-modul simplu de obtinere, fara sa necesite materiale chimice de sinteza, procese complexe de sinteza sau instalatii sofisticate;

-este un compozit format din subproduse organice si tananti vegetali, produse complet regenerabile;

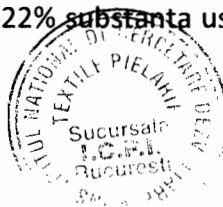
-compozitul contine hidrolizate de colagen sau gelatina extrase din deseuri de piele rezultate din prelucrarea pieilor;

-ofera posibilitatea de a obtine piei de calitate comparabila cu pieile tabacite cu saruri de crom sau cu aldehide si sintani;

-posibilitatea obtinerii de piei tabacite organic, ecologice, intr-un sistem de productie care permite recircularea deseurilor de piele, raspunzand cerintelor economiei circulare, la care Europa a aderat, cu angajamentul pentru eliminarea depozitarii deseurilor biodegradabile pana in 2025 [Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe /* COM/2014/0398 final/2 */ Document 52014DC0398R(01)].

In continuare sunt descrise metoda de preparare a noului compozit, modul de utilizare la prelucrarea pieilor si proprietatile noului compozit si a pieilor obtinute.

Exemplul 1: 50-200 g hidrolizat de colagen cu continut de 9-10% substanta uscata, masa moleculara 11 kDa si pH=8-9 sau gelatina cu 10-22% substanta uscata, masa moleculara 28-30

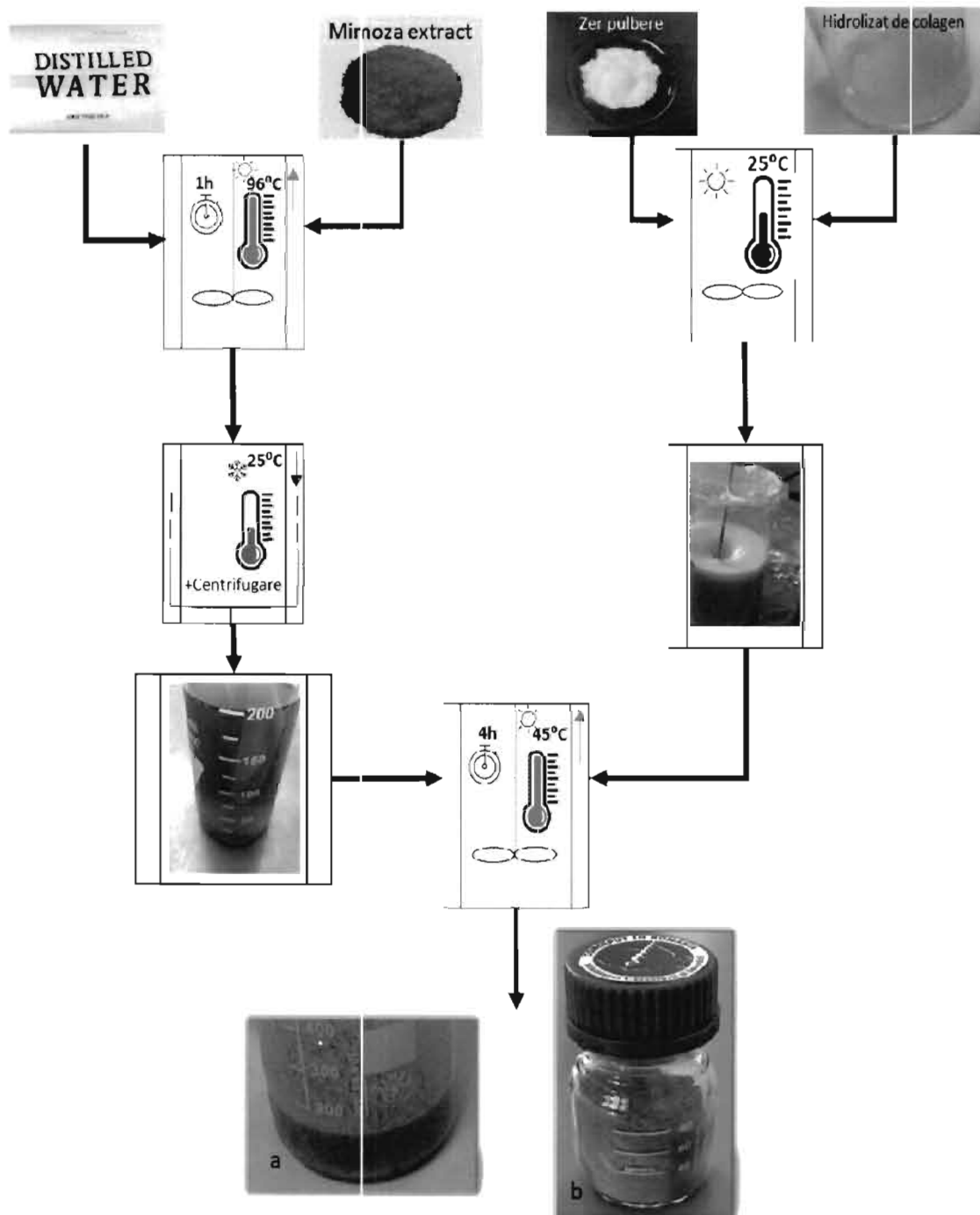


kDa si pH=7-8 (extrase din deseurile de la prelucrarea pieilor) se omogenizeaza la temperatura camerei cu 80-200 g zer pulbere (cu compozitia de 70% carbohidrati, 12% proteina) prin agitare magnetica pana se formeaza o pasta omogena de culoare galben deschis. 5-50 g extract de mimoza sau tanant tara se dizolva in 20-200 mL apa distilata prin fierbere timp de 1 ora, se raceste si se separa partea solubila de sediment, prin centrifugare. Se toarna in fir subtire extractul de mimoza sau tara peste pasta de collagen/gelatina si zer prin agitare magnetica si se incalzeste la 45°C, timp de 4 h, cand amestecul devine o pasta omogena de culoare maron deschis cu pH de 3,8-4,5. Pasta obtinuta are un continut de 45-50% substanta uscata si se poate usca la o etuva cu convecție de aer la 50-60°C, cand se obtine un produs solid care poate fi mojarat si ambalat, fiind stabil la temperatura ambianta.

Exemplul 2: pielea de ovina/bovina piclata cu temperatura de contractie de 50°C/40°C, intr-o flota de 100%, la pH=2,8-3,2 si la temperatura de 27°C, se trateaza cu 10-40% compozit de pretanare descris la Exemplul 1, dozat in 3 rate la interval de 40 de minute, cu agitare continua timp de 4 ore cand valoarea pH-ului devine 4,7-5. Pieile raman pana a doua zi in flota static. A doua zi se agita 60 minute la temperatura de 40°C, se controleaza pH=4,5-4,8, patrunderea in sectiune a compozitului de pretanare care este 90-100% si temperatura de contractie care are valori cuprinse intre 68°C (piei bovine spaltuite) si 74°C (piei ovine). In continuare flota se scurge, pieile se clatesc, se aseaza pe boc la odihna pentru 24 ore, apoi de neutralizeaza, se retaneaza, se vopsesc, se ung si se prelucreaza mecanic, conform tehnologiilor uzuale, cand temperatura de contractie a pieilor finite in stadiul crust devine 86-88°C. Pieile obtinute sunt pline, moi, substanta dermica este similara pieilor vegetale, indicand o patrundere a materialelor organice in structura pielii, iar fibrele sunt individualizate, nu sunt lipite in blocuri compacte, specific pieilor insuficient tabacite.



Schema de obtinere a compozitului de pre-tanare din resurse regenerabile:

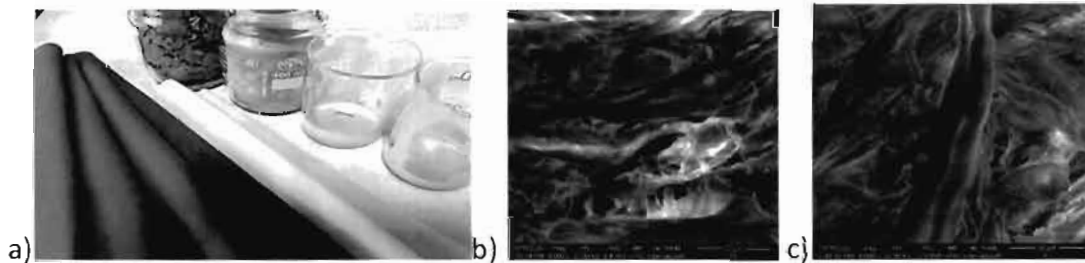


Agent nou de pre-tanare din resurse regenerabile
lichid (a) si solid (b)



Caracteristicile pieilor ovine crust, prelucrate cu compozitul pe baza de materiale regenerabile

Caracteristici	Piei prelucrate cu compozit mimoza/colagen/zer (MCZ)	Piei prelucrate cu compozit tara/colagen/zer (TCZ)
Materii volatile, % SR EN ISO 4684:2006	9,44	9,44
Cenusa, % SR EN ISO 4047:2002	2,97	4,05
Azot total, % SR EN ISO 4047:2002	12,06	11,93
Substanta dermica, % SR EN ISO 4047:2002	67,76	67,03
Substante extractibile, % SR EN ISO 4048:2018	14,83	15,15
pH extract apos, unitati de pH SR EN ISO 4048:2018	4,70	4,75
Temperatura de contractie, °C SR EN ISO 3380:2003	88	86
Moliciune SR ISO 17235:2015	5,08	5,82
Sarcina la sfasiere, N SR EN ISO 3377-1:2015	15,1	20,5



Compozite de pretanare sub forma lichida sau solida, din materiale regenerabile si piei prelucrate organic (a); morfologia fibrelor de piele pretanate cu MZC (b) si TZC (c)



Revendicari

1. Procedeu de obtinere a unui compozit organic pentru pretanarea pieilor ovine/bovine, **caracterizat prin aceea** ca se prepara prin dizolvarea a 5-50 g tanant de mimoza sau tara in 20-200 mL apa la fierbere timp de 1 ora, care apoi se raceste, se centrifugheaza si se adauga peste amestecul pasta format din 50-200 g hidrolizat de colagen cu masa moleculara de 11 kDa la pH=8-9 sau gelatina cu masa moleculara de 28-30 kDa la pH=7-8 (extrase din deseurile de la prelucrarea pieilor) si 80-200 g zer pulbere, amestec ternar, care apoi se incalzeste la 45 °C timp de 4 ore, cand se formeaza o pasta omogena de culoare maron deschis, cu pH=3,8-4, si substanta uscata de 45-50%, care poate fi conditionata prin uscare.
2. Metoda de pretanare organica a pieilor ovine/bovine **caracterizata prin aceea ca** pentru a obtine un material stabil la temperatura de contractie de 68-74⁰C se aplica 10-40% compozit de pretanare descris la Revendicarea 1, in 3 rate la interval de 40 de minute, in flota de piclare de 100%, la pH 2,8-3, temperatura de 27⁰C, timp de 4 ore cu agitare, cand pH-ul final este 4,7-5 si pieile raman peste noapte static in flota, apoi se agita la 40⁰C timp de 1 ora cand compozitul patrunde in sectiunea pieilor in proportie de 90-100% si pieile se pot prelucra in continuare in mod clasic.
3. Piei pretanate organic **caracterizate prin aceea ca** sunt realizate cu metoda descrisa la Revendicarea 2 si care dupa prelucrarea clasica sunt moi, pline, elastice, cu aspect similar pieilor prelucrate cu metodele clasice si au temperatura de contractie finala de 86-88⁰C.

