



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00685

(22) Data de depozit: 26/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

(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;
• TARO COMIMPEX S.R.L.,
INTRAREA GIURGIULUI, NR.28A, JILAVA,
IF, 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;
• BERECHET MARIANA- DANIELA,
ȘOS.BERCENI NR.16, BL.3, SC.1, AP.30,
ET.7, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU EMILIA, STR.ARMASU
MARCU, NR.1, BL.29, SC.B, ET.7, AP.109,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) AGENT DE RETANARE REGENERABIL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE ȘI APLICARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un agent pentru retanarea pieilor de bovine și ovine, obținut din materiale regenerabile de origine nepetrolieră, cu potențial de a înlocui polimerii de sinteză și tananții sintetici, toxici, cu impact negativ asupra sănătății oamenilor, la un procedeu de obținere al acestuia și la un procedeu de retanare. Agentul de retanare conform invenției este un compozit solid, sub formă de pulbere, constituit dintr-o cantitate de 50...300 g hidrolizat de colagen sau cheratină cu conținut de 15...42% substanță uscată, masa moleculară de 3000...4000 Da și $pH = 7,0...7,5$, o cantitate de 30...300 g zer pulbere cu 7% carbohidrați și 12% proteină, o cantitate de 5...100 g extract de mimosă dizolvată în 20...300 ml apă distilată, 5...50% argilă pudră și 5...50% făină de grâu. Procedeu de obținere conform invenției constă în omogenizarea a 50...300 g hidrolizat de colagen sau de cheratină cu conținut de 15...42% substanță uscată, cu masa

moleculară de 3000...4000 Da și $pH = 7,0...7,5$, la temperatura camerei, cu 30...300 g pulbere de zer, prin agitare magnetică până la formarea unei paste, peste care se toarnă în fir subțire, o soluție preparată prin dizolvarea a 5...100g extract de mimosă în 20...300 ml apă distilată, urmată de încălzire la 45°C, timp de 4 h, care se usucă și se mojarază energic timp de 30 min. împreună cu 5...50% pudră de argilă și 5...50% făină de grâu. Procedeu de retanare conform invenției constă în neutralizarea clasică a pieilor și retanarea acestora cu sinton timp de 30 min. utilizând două doze egale la interval de 30 min., respectiv 5...30% agent de retanare regenerabil pe bază de colagen sau pe bază de cheratină.

Revendicări: 3
Figuri: 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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00685
Data depozit	26-10-2022

AGENT DE RETANARE REGENERABIL SI PROCEDEU DE OBTINERE SI APLICARE

Inventia se adreseaza industriei de materiale chimice pentru pielarie si industriei de prelucrare a pieilor naturale si se refera la un produs de retanare care are la baza materiale regenerabile, de origine nepetroliera, cu potential de a inlocui polimerii de sinteza, tanantii sintetici cu continut de bisfenoli, considerati perturbatori endocrini, monomeri reziduali de sinteza (fenoli, aldehide), toxici, cu impact negativ asupra sanatatii oamenilor.

Inventia prezinta un material compozit care are la baza materiale naturale, regenerabile cu proprietati sinergice de retanare a pieilor tabacite cu saruri de crom sau cu aldehide, respectiv piei wet-blue si wet-white care se produc comercial. Se cunoaste faptul ca in prezent pieile naturale se retaneaza cu sintani fenolici [1] de tip sulfone policondensate, polimeri acrilici, sau rasini melamin formaldehidice, obtinute prin sinteza chimica din materii prime de origine petroliera. Principalele probleme pe care le ridica sintanii si sintanii de inlocuire care se utilizeaza in prezent sunt cele legate de prezenta monomerilor reziduali de tipul fenolilor si aldehidei formice [2], acidului fenolsulfonic, bisfenolului S si bisfenolului F [3], care sunt interzisi pentru anumite limite de concentratie in efluentii si in pieile finite.

Alt brevet [4] se refera la compozitii de retanare pe baza de polimeri amfoterici cu unitati functionale aminice si acide cu mase moleculare de 15000, sau compozitii cu continut de copolimeri acrilici cu unitati fosforice pentru retanarea pieilor, dar care nu utilizeaza materii prime regenerabile.

Patentul EP 1 656 460 B1 [5] propune ca agent de retanare un tanant sintetic organo-polimeric fara formaldehida, ca alternativa la alti agenti de retanare pe baza monozaharide, oligozaharide, polizaharide grefate si derivati cu acid crotonic, acid maleic, anhidrida maleica, acid citraconic, anhidrida citacronica, esteri ai C1-C8 alchil si hidroxialchil cu acid acrilic, acid metacrilic sau acid crotonic, esteri ai mono si di - C1-C8- alchil si hidroxialchil cu acid maleic, acid fumaric si acid citacronic, acrilamida, metacrilamida, metacroleina, acid acril-metilpropansulfonic, N-vinilimidazol [6], care nu



1

ofera pieilor proprietati adecvate conducand la culori deschise, tuseu cauciucos, sunt oxidabili datorita puntilor metilice active, sau elibereaza formaldehida libera. Produsul se prepara prin sulfonarea unui compus aromatic (naftalen, antracen sau fenol), urmata de aditionarea unui polimer multifunctional (acid poliacrilic sau/si acid metacrilic), cand se obtine un agent de retanare cu pH cu valoarea 3,9-3,5. Si in acest caz, utilizarea materiilor prime de origine petroliera reprezinta principalul dezavantaj, comparativ cu solutia propusa de prezenta inventie.

Alti agenti de retanare se bazeaza pe acizi poliamidocarboxilici, sau pe baza de esterai ai acizilor policarboxilici si poliesteri polioli lineari sau ramificati, sub forma de microcapsule acoperite cu polimeri de clorura de vinil, acrilonitril si monomeri metil metacrilati [7]. Tehnologia de aplicare modifica substantial procesele tehnologice de retanare, presupune utilizarea aburului in vederea dezvoltarii polimerilor in zonele topografice ale pieilor cu zone cu densitate redusa.

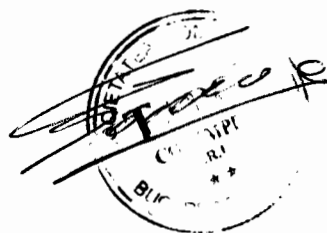
Un agent de umplere al pieilor pe baza de cheratina extrasa din par este descrisa in patentul US20090265861A1, fara insa a se furniza informatii privind proprietatile pieilor prelucrate.

Conceptele actuale privind protectia mediului prin utilizarea materiilor prime regenerabile, bazate pe biomateriale, masurarea carbonului regenerabil din produsele finite, evaluarea amprentei de carbon a produselor finite, recircularea deseurilor, au impulsionat cercetarea in directia inlocuirii treptate a materialelor clasice, de origine petroliera cu altele din resurse regenerabile [8-10].

In acest context, inventia prezenta se refera la un compozit format din hidrolizat de collagen sau cheratina, zer, mimoza si agenti de umplere. Compozitul actioneaza sinergic si permite inlocuirea sintanilor de tip polimeri acrilici obtinuti din resurse petroliere, sintanilor fenolici sau rasinilor melamin formaldehidice si obtinerea de piei cu proprietati organoleptice, fizico-chimice si fizico-mecanice in limitele standardelor in vigoare.

Principalele avantaje ale utilizarii noului compozit de retanare sunt:

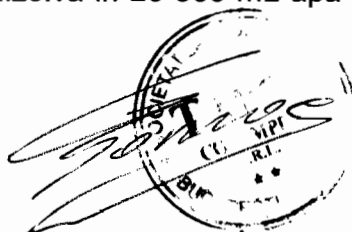
- modul simplu de obtinere, fara sa necesite materiale chimice de sinteza, procese complexe de sinteza sau instalatii sofisticate;



- este un compozit format din subproduse organice si tananti vegetali, materiale complet regenerabile;
- compozitul contine hidrolizate de colagen sau cheratina extrase din deseuri de piele rezultate din prelucrarea pieilor sau lana necomerciabila, care in prezent reprezinta un deseu;
- aplicarea noului compozit la retanarea pieilor nu necesita modificarea procesului tehnologic;
- efluentii nu vor contine fenoli, aldehide sau monomeri acrilici, in cazul inlocuirii sintanilor fenolici, rasinilor melamin formaldehidice sau polimerilor acrilici;
- continutul de materiale organice biodegradabile din efluentii imbunatatesc raportul C/N al efluentilor, ceea ce asigura functionarea optima a proceselor de degradare in statia biologica de tratare a apelor reziduale;
- ofera posibilitatea de a obtine piei de calitate comparabila cu pieile retanate cu sintani polimerici acrilici, sintani fenolici sau rasini melamin formaldehidice;
- recircularea biomasei reziduale pe baza de colagen si cheratina raspunde cerintelor economiei circulare, la care Europa a aderat, cu angajamentul pentru eliminarea depozitarii deseurilor biodegradabile pana in 2025 [11].

In continuare sunt descrise doua exemple pentru metoda de preparare a noului compozit si modul de utilizare la retanarea pieilor cu inlocuirea sintanilor polimerici de sinteza si proprietatile pieilor obtinute.

Exemplul 1: 50-300 g hidrolizat de colagen sau de cheratina cu continut de 15-42 % substanta uscata, masa moleculara de 3000-4000 Da si pH=7,0-7,5 (Tabel 1) se omogenizeaza la temperatura camerei cu 30-300 g zer pulbere (cu compozitia de 70% carbohidrati, 12% proteina) prin agitare magnetica pana se formeaza o pasta omogena de culoare bej deschis (varianta cu colagen) sau bej inchis (varianta cu cheratina). 5-100 g extract de mimoza se dizolva in 20-300 mL apa distilata prin fierbere timp de 15



3

minute, se raceste si se toarna in fir subtire peste pasta de colagen/cheratina si zer prin agitare magnetica si se incalzeste la 45°C, timp de 4 h, cand amestecul devine o pasta omogena de culoare bej inchis cu pH de 5,5-6,5. Pasta obtinuta (Figura 1) are un continut de 20-50% substanta uscata si se usuca la o etuva cu convecție de aer la 50-60°C, cand se obtine un produs solid care se mojareaza energic, timp de 30 de minute cu 5-50% argila pudra si 5-50 % faina de grau, pana la omogenizare completa (Figura 1c si d).

Exemplul 2: pielea de bovina/ovina tabacita cu saruri de crom (wet-blue) sau fara saruri de crom (wet-white), se neutralizeaza si se clateste in mod clasic, apoi, intr-o flota noua de 100% apa de 35°C, se dozeaza 5% sinton fenol sulfonic, se agita timp de 30 de minute, dupa care se adauga in 2 doze egale, la interval de 30 de minute, 5-30% agent de retanare regenerabil (pe baza de colagen sau pe baza de cheratina), se adauga 4% rasina, se agita 30 de minute, dupa care se adauga colorant, se agita 30 de minute si se fixeaza materialele cu solutie de acid formic diluata 1:10, dozata in doua portii egala la interval de 10 minute si 50 minute, cu agitare continua pana se atinge valoarea de pH de 4, apoi se scurge flota, pieile se spala si se ung intr-o flota noua si se fixeaza, in mod conventional. Pieile martor se retaneaza cu 5% sinton pe baza de polimeri acrilici in loc de compozitul nou, celelalte procese desfasurandu-se identic. In Tabelul 2 se pot observa proprietatile fizico-mecanice similare ale celor doua piei retanate cu compozite pe baza de colagen sau cheratina, cu pielea retanata standard. Se poate observa de asemenea, ca au grade de moliciune cu valori similare.



ANEXA

Bibliografie

1. US2592587A
2. Joachen Ammenn, C. Huebsch, E. Schilling and B. Dannheim, Chemistry of Syntans and their Influence on Leather Quality, JALCA, VOL. 110, 2015, 349-354.
3. Prasad Muppa, <https://www.smitzoon.com/en/knowledge/phenolic-monomers-in-aromatic-syntans-the-influence-on-leather/2021>
4. EP 3 390 674 B1
5. EP 1 656 460 B1
6. U.S. Patent 5,425,784
7. EP2079853B1
8. <https://www.tfl.com/en/news/tfl-launches-bio-polymer-based-on-renewable-raw-materials.jsp>
9. Benjamin Autenrieth, Matthew P. Walker, Ulrich Buckenmayer and Jordi Escabrós, Leather: A natural, high-tech material, IML, September/October 2020, 67-72.
10. Hans van Haarst, The ultimate circular raw material, WORLD LEATHER OCTOBER/NOVEMBER 2020.
https://www.neratanning.com/app/themes/neratanning/assets/uploads//2020/10/World_Leather_chapter_RAW_MATERIAL
11. Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe /* COM/2014/0398 final/2 */ [Document 52014DC0398R(01)].

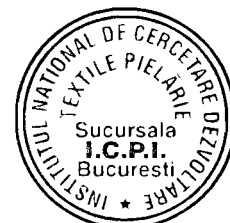


Revendicari

1. Procedeu de obtinere a unui compozit regenerabil pentru retanarea pieilor bovine/ovine, **caracterizat prin aceea ca**, se prepara prin omogenizarea a 50-300 g hidrolizat de colagen sau de cheratina cu continut de 15-42 % substanta uscata, masa moleculara de 3000-4000 Da si pH=7,0-7,5, la temperatura camerei, cu 30-300 g zer pulbere (cu compozitia de 70% carbohidrati, 12% proteina), prin agitare magnetica pana la formarea unei paste, peste care se toarna in fir subtire, o solutie preparata prin dizolvarea a 5-100 g extract de mimoza in 20-300 mL apa distilata urmata de incalzire la 45°C, timp de 4 h, cand amestecul devine o pasta omogena de culoare bej inchis cu pH de 5,5-6,5, care se usuca si se mojareaza energetic timp de 30 de minute cu 5-50% argila pudra si 5-50 % faina de grau.
2. Agent de retanare regenerabil **caracterizat prin aceea ca**, reprezinta un compozit solid, sub forma de pulbere, obtinut conform procedului descries la Revendicarea 1 si care este format din 50-300 g hidrolizat de colagen sau cheratina cu continut de 15-42 % substanta uscata, masa moleculara de 3000-4000 Da si pH=7,0-7,5, 30-300 g zer pulbere (cu compozitia de 70% carbohidrati, 12% proteina), 5-100 g extract de mimoza dizolvata in 20-300 mL apa distilata, 5-50% argila pudra si 5-50 % faina de grau.
3. Procedeu de retanare a pieilor bovine/ovine **caracterizat prin aceea ca**, dupa neutralizarea clasica, retanarea cu sintan timp de 30 de minute, se utilizeaza 2 doze egale la interval de 30 de minute, 5-30% agent de retanare regenerabil pe baza de colagen sau pe baza de cheratina, obtinut conform Revendicarii 1 si cu compozitia din Revendicarea 2.



A handwritten signature in black ink.



A handwritten signature in black ink.

Tabel 1 – Caracteristici pentru hidrolizatele de cheratina sau colagen utilizate pentru formularea agentilor de retanare

Caracteristici, UM	Valori admisibile		Metode de analiza
	Hidrolizat de cheratina	Hidrolizat de colagen	
Aspect	powder	powder	organoleptic
Culoare	brun inchis	galbn deschis	organoleptic
Substanta uscata, %	15,80	42,05	SR EN ISO 4684:2006
Cenusa, %	14.56	4,19	SR EN ISO 4047:2002
Azotul total, %	7,91	14.97	SR ISO 5397:1996
Substanta dermica %	47.97	84.16	SR ISO 5397:1996
Masa moleculara, mol/g	3758	3028	Metoda Sorensen
pH , unitati pH	7,13	7,03	STAS 8619/3:1990

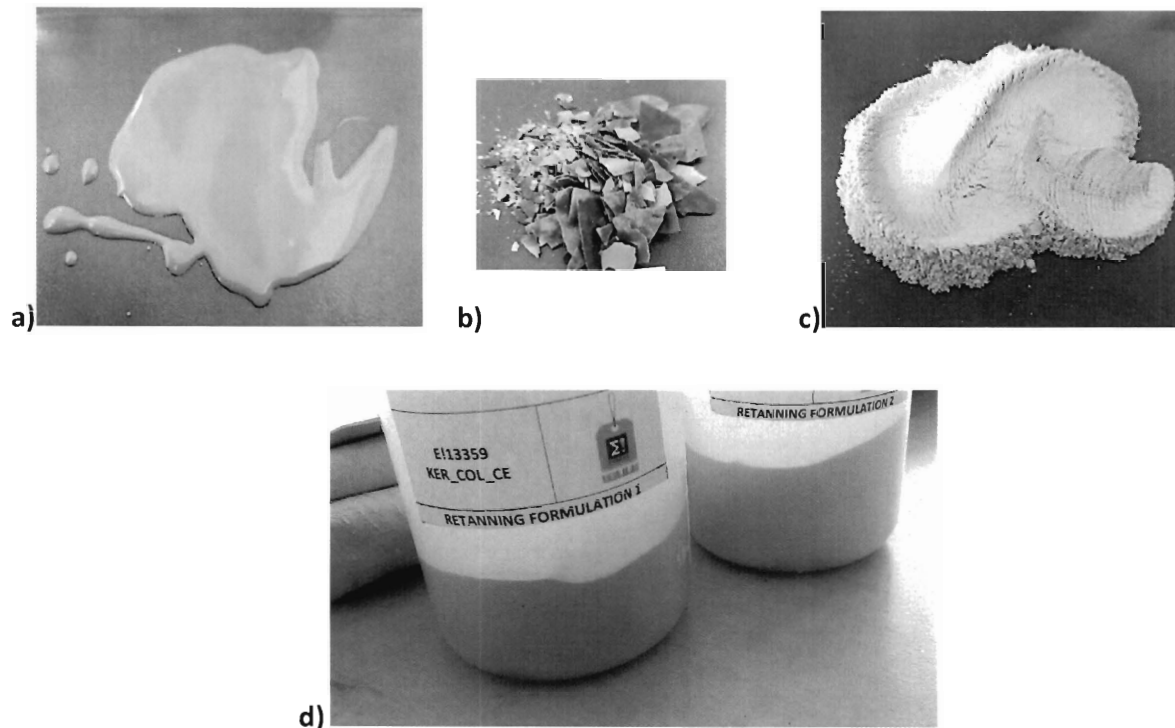


Figura 1. Componente ale compozitelor de retanare: a) pe baza de colagen; b) pe baza de cheratina; si Compozite de retanare: c) cu colagen; d) cu cheratina (stanga) si cu colagen (dreapta)



[Handwritten signature]



[Handwritten signature]

Tabel 2. Caracteristicile fizico-mecanice ale pieilor bovine crust retanate ecologic

Caracteristici, UM		Compozit cu cheratina	Martor	Compozit cu colagen
Grosimea, mm		1,54	1,42	1,42
Alungirea la 10N/mm ² , %		8,55	8,75	7,65
Alungirea la crapare, %		11,65	12,75	11,15
Alungirea la rupere, %		11,65	12,75	11,15
Rezistenta la crapare, N/mm ²		14,35	16,15	15,95
Rezistenta la rupere la tractiune, N/mm ²		14,35	16,15	15,95
Grosimea, mm		1,56	1,40	1,46
Forta de sfasiere, N / SR EN ISO 3377-1 : 2012		30,15	29,30	30,60
Grosimea, mm		1,56	1,49	1,49
Forta de sfasiere, N / SR EN ISO 3377-2 : 2016		75,00	86,00	83,00
Permeabilitatea la vapori de apa, mg/cm ² x h		6,8	8,3	6,5
Grosimea, mm		1,68	1,53	1,56
Moliciune, deschidere inel Ø 25 mm		2,62	2,62	2,42
Rezistenta vopsirii la picaturi de apa	Timp de patrundere, min.	4	3	8
	Modificarea culorii, nota	3	3-4	4

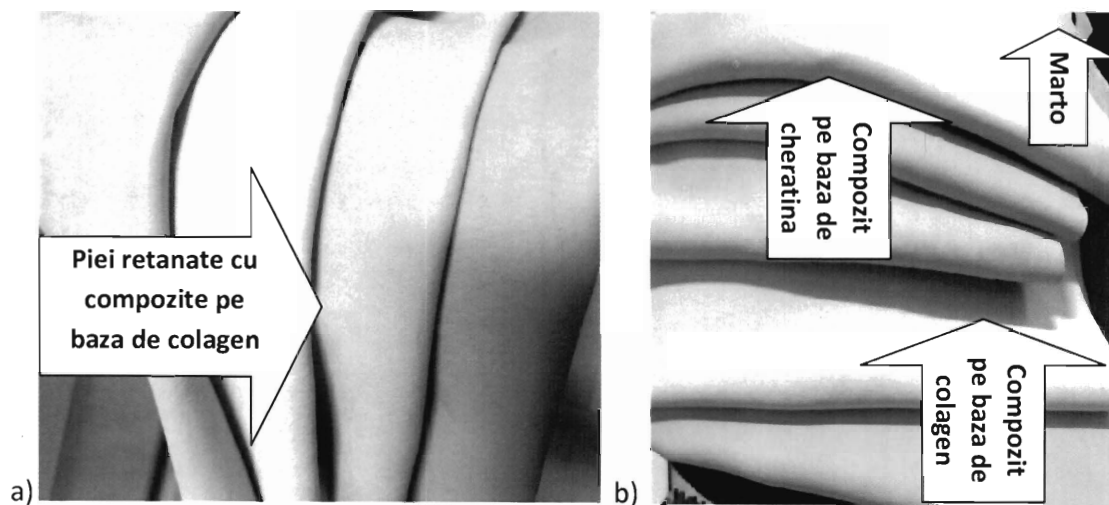


Fig.2. Piei retanate a) cu compozite pe baza de colagen, in diverse proportii si b) cu compozite pe baza de colagen si cheratina si proba control

